Über die
Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Halogenbernsteinsäuren.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Oskar J. Lutz

aus **Riga.**

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1899.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

Inhalts-Verzeichnis.

I. Einleitung 5

II. Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Halogenbernsteinsäuren 15

a) β-Malaminsäuren 15

b) β-Benzylmalaminsäuren 26

c) Pyridinaminobernsteinsäuren 31

d) Einwirkung von Dibenzylamin auf Halogenbernsteinsäuren 36

e) Einwirkung von Hydrazin und Phenylhydrazin auf Halogenbernsteinsäuren 38

III. Über die Konstitution der Verbindungen aus Halogenbernsteinsäuren und Ammoniak 42

IV. Über die α-Malaminsäuren 57

V. Über gemischte Diamide der Äpfelsäuren 63

I. Einleitung.

Die Halogenbernsteinsäuren, insbesondere die bromsubstituierten, sind durch ungemein grosse Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. Bei der Einwirkung von Basen wird hierbei entweder Bromwasserstoff unter Bildung von ungesättigten Säuren abgespalten oder das Halogen wird durch die Hydroxylgruppe oder einen anderen Rest substituiert. Die von Kekulé[1]) zuerst dargestellte i-Brombernsteinsäure reagiert schon mit den schwächsten Basen in der Kälte, schneller allerdings beim Erhitzen. Lässt man Silberoxyd oder ein Alkali auf dieselbe einwirken, so entsteht Äpfelsäure; ja blosses Kochen mit destilliertem Wasser bewirkt schon den Ersatz des Broms durch Hydroxyl, wie Tanatar[2]) nachgewiesen hat. Bei diesen Reaktionen bildet sich je nach den Umständen in grösserer oder kleinerer Menge, zuweilen als Hauptprodukt, Fumarsäure. Nach P. Walden[3]) spielt dabei, abgesehen von den Temperaturverhältnissen und der Natur der Base, die Concentration der angewandten Reagentien eine wesentliche Rolle. Die i-Chlorbernsteinsäure verhält sich ähnlich, wie die i-Brombernsteinsäure, nur verlaufen die Reaktionen bedeutend träger.

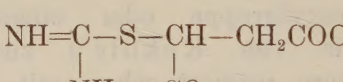
Ein analoges Verhalten, wie die optisch inaktiven Halogenbernsteinsäuren, zeigen die aktiven, so die von P. Walden[4]) aus gewöhnlicher l-Äpfelsäure und Phosphorpentachlorid gewonnene d-Chlorbernsteinsäure und die aus

---

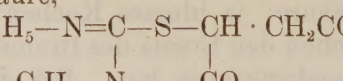
[1]) Lieb. Ann. 130. 21.
[2]) Lieb. Ann. 273. 36.
[3]) Berl. Ber. 30. 3146.
[4]) Berl. Ber. 26. 213.

Asparaginsäure durch Einwirkung von Nitrosylbromid dargestellte l-Brombernsteinsäure[1]) oder die in gleicher Weise mittels Nitrosylchlorid erhaltene l-Chlorbernsteinsäure[2]). Doch bekommt man bei Verwendung von aktivem Material ein durch unsere gegenwärtigen Anschauungen und Kenntnisse von den Naturgesetzen kaum erklärbares Phänomen: Die verschiedenen Basen geben mit derselben aktiven Halogenbernsteinsäure nicht die gleiche Äpfelsäure, sondern je nach der Natur des einwirkenden Agens die beiden optischen Antipoden[3]).

Charakteristisch für die leichte Reaktionsfähigkeit der Brombernsteinsäure ist auch das Faktum, dass schon äusserst schwach basische Verbindungen sich mit ihr ungemein leicht umsetzen. So tritt Sulfoharnstoff[4]) mit ihr in Verbindung unter Bildung von Thiohydantoïnessigsäure,



während Diphenylsulfoharnstoff in analoger Weise Diphenylhydantoïnessigsäure,



giebt. Es ist auf diese Weise möglich, von der Brombernsteinsäure ausgehend, zur Thioäpfelsäure zu gelangen, da dieselbe sich aus obigen Verbindungen durch Kochen mit Barythydrat bildet.

Die gleiche Unbeständigkeit gegen Basen, wie sie an den Halogenbernsteinsäuren beobachtet wird, zeigen auch deren Derivate; während man aber für die freien Säuren den Reaktionsprozess stets derart leiten kann, dass eine Substitution des Broms eintritt, finden wir bei den Derivaten meist Bromwasserstoffabspaltung, wobei Fumarsäure beziehungs-

---

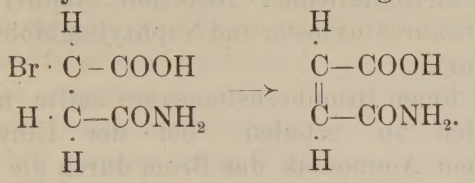
[1]) P. Walden, Berl. Ber. 28. 2769.

[2]) Tilden und Marshall, Journ. of. Chem. Soc. 67. 494; P. Walden, Berl. Ber. 29. 134.

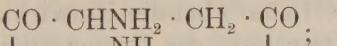
[3]) P. Walden, Berl. Ber. 29. 133; 30. 3146; P. Walden und O. Lutz, Berl. Ber. 30. 2795.

[4]) Tambach, Lieb. Ann. 280. 233.

weise deren Abkömmlinge entstehen. So giebt das l-Brombernsteinsäuremonamid, welches aus dem gewöhnlichen Asparagin mittels NOBr dargestellt wird[1]), nach den Untersuchungen von Piutti[2]) und Walden[3]) mit Ammoniak in methyl- oder äthyl-alkoholischer Lösung Fumaraminsäure.



Der Brombernsteinsäureäthylester[4]) reagiert mit wässrigem und alkoholischem Ammoniak unter Bildung von Fumaramid; den gleichen Vorgang konnte ich am d-Chlorbernsteinsäuredimethylester konstatieren. Allerdings erhielten Körner und Menozzi, jedoch nur bei höherer Temperatur, unter Druck und gewiss nach komplizierteren Umsetzungen, auch eine Verbindung, welche man als Substitutionsprodukt der Brombernsteinsäure ansehen muss, nämlich das sogenannte Asparaginsäureimid,



es giebt beim Kochen mit Bariumhydrat i-Asparaginsäure und beim Erhitzen mit Wasser Asparagin. Da jedoch nach denselben Autoren[5]) Fumarsäurediäthylester und Maleïnsäurediäthylester bei der gleichen Behandlung mit alkoholischem Ammoniak, wie oben, ebenfalls das erwähnte Imid liefern, so ist klar, dass im ersten Fall nach der Bromwasserstoffabspaltung wiederum ein Additionsvorgang eingetreten ist und dass auch hier die erwähnte Regelmässigkeit gilt.

Anders gestaltet sich allerdings die Reaction, wenn man anstatt des Ammoniaks ein hochmolekulares Substitutionsprodukt desselben auf Brombernsteinsäureester einwirken lässt. Hell und Poliakoff[6]) erhielten bei der

[1]) Walden, Berl. Ber. 28. 2770.
[2]) Berl. Ber. 29. 2069.
[3]) Berl. Ber. 30. 2797.
[4]) Körner und Menozzi, Gaz. chim. ital. 17. 171.
[5]) Chem. Centralblatt, 18. 780.
[6]) Berl. Ber. 25. 965.

Behandlung desselben mit α- oder β-Naphtylamin Naphtylamidobernsteinsäurediäthylester; es tritt also direkte Substitution des Halogens durch den Amidorest $C_{10}H_7NH-$ ein; bei weiterer Einwirkung des Amins resultierten ferner in allmählich fortschreitender Reaktion Naphtylamidosuccinnaphtylaminsäureäthylester und Naphtylamidobernsteinsäuredinaphtylamid.

In der freien Brombernsteinsäure sollte, nach manchen Analogiefällen zu urteilen, bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak das Brom durch die Amidogruppe substituiert werden. Diese Reaction ist bei vielen Gliedern der einbasischen Fettsäuren durchgeführt. So giebt Bromessigsäure Glykokoll[1]); aus α-Brompropionsäure erhält man α-Alanin[2]); aus β-Jodpropionsäure β-Alanin[3]); in analoger Weise reagiert auch α-Brombuttersäure unter Bildung von α-Amidobuttersäure[4]); α-Brompalmitinsäure unter Bildung von Amidopalmitinsäure[5]) u. s. w. Doch auch in der Reihe der mehrbasischen Fettsäuren sind derartige Fälle von Substitution des Halogens durch den Amidorest bekannt. So erhält man nach Claus[6]) bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dibrombernsteinsäure die Bromaminobernsteinsäure,

$$\begin{array}{l} \mathrm{H} \\ \mathrm{Br \cdot C{-}COOH} \\ \mathrm{NH_2 \cdot C{-}COOH} \\ \mathrm{H} \end{array},$$

während Lehrfeld[7]) unter anderen Bedingungen die 2,3 Diaminobernsteinsäure,

$$\begin{array}{l} \mathrm{H} \\ \mathrm{NH_2 \cdot C{-}COOH} \\ \mathrm{NH_2 \cdot C{-}COOH} \\ \mathrm{H} \end{array},$$

---

[1]) Perkin, Duppa, Lieb. Ann. 108. 112.
[2]) Kekulé, daselbst 130. 18.
[3]) Heintz, daselbst 156. 36.
[4]) Schneider, daselbst Spl. 2. 71.
[5]) Hell u. Jordanow, Berl. Ber. 24. 941.
[6]) Berl. Ber. 15. 1850.
[7]) Daselbst 14. 1816.

bekam. In einigen neueren Lehrbüchern findet man entweder die Vermutung[1]) ausgesprochen, dass die i-Brombernsteinsäure mit Ammoniak i-Asparaginsäure gäbe, oder es ist dies schon als Thatsache hingestellt[2]). Genauere Angaben waren in der Litteratur über diese Frage nicht zu eruieren. Die eigenen Versuche jedoch belehrten mich alsbald, dass aus Halogenbernsteinsäure und Ammoniak nicht Asparaginsäure, sondern in allen Fällen bis zu 80 Prozent der Theorie ein Isomeres derselben[3]), die β-Malaminsäure entsteht, welcher gemäss ihrem Verhalten eine ganz andere Struktur zuzuschreiben ist, wie jener. Ungeachtet dessen, dass unter den mannigfachsten Bedingungen gearbeitet wurde, resultierte stets dieselbe Verbindung, daneben wohl auch Fumarsäure. Nur in einem Fall, der später beschrieben werden soll, konnten geringe Mengen einer asparaginsäureähnlichen Substanz erhalten werden. Zuerst wurde diese originelle Reaktion gelegentlich der Einwirkung der l-Brombernsteinsäure auf einige Amine der Fettreihe bei Untersuchungen beobachtet, welche zu anderem Zweck unternommen waren. Da das Studium der entstehenden Produkte hier ungemein schwierig war, so wandte ich mich zunächst dem einfachsten Gliede dieser Basen, dem Ammoniak, zu.

Wird eine Lösung von l-Brombernsteinsäure in CH_3OH mit methylalkoholischem Ammoniak im Überschuss versetzt, so kann man im Polarisationsapparat alsbald eine Abnahme der anfangs recht beträchtlichen Linksdrehung konstatieren, welche allmählich durch Null in eine starke Rechtsdrehung übergeht. Dieses Verhalten liess auf die Bildung eigenartiger neuer Verbindungen schliessen. In der That bestand die sich allmählich bildende krystallinische Kruste aus dem Ammonsalz einer neuen Säure, für welche der Name Aminobernsteinsäure vorgeschlagen wurde. Bei Aufstellung ihrer Konstitutionsformel waren folgende Gesichtspunkte massgebend gewesen (Walden und Lutz, l. c.): Die Säure

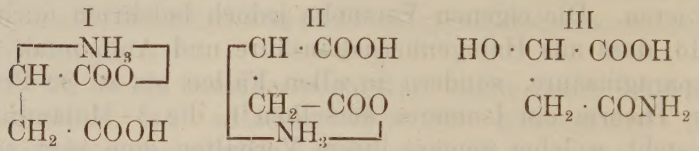
---

[1]) Z. B. Kekulé, „Lehrbuch der organischen Chemie" II. p. 178.

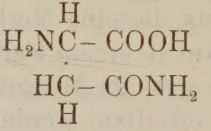
[2]) Z. B. Bernthsen, „Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie", V. Aufl. p. 250, wo es von der Asparaginsäure heisst: „Sie existiert in mehreren optisch verschiedenen Modifikationen und ist synthetisch z. B. aus Brombernsteinsäure und Ammoniak dargestellt worden".

[3]) Walden und Lutz, Berl. Ber. 30. 2795.

leitet sich von den Halogenbernsteinsäuren ab und geht bei der Behandlung mit anorganischen Basen oder Säuren in die Äpfelsäure über, stellt also gleichsam zwischen beiden eine Zwischenstufe vor. Infolgedessen konnten für sie nur einfachere Formelbilder in Betracht kommen:

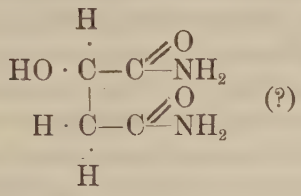


Dem gewöhnlichen Asparagin kommt nach Piutti die Konstitution



zu; dasselbe liefert, wie oben erwähnt, ein l-Brombernsteinsäureamid, welches mit alkoholischem Ammoniak unter Bromwasserstoffabspaltung nahezu quantitativ in Fumaraminsäure übergeht. Es ist also zur Bildung von Substitutionsprodukten unbedingt notwendig, dass die vom asymmetrischen Kohlenstoffatom entferntere Carboxylgruppe frei ist, und weiter folgt, dass gerade diese Carboxylgruppe bei obiger Reaktion beteiligt sein muss. Hiernach würde Formel I ohne weiteres auszuschliessen sein. Aber auch das Schema II, welches seinerzeit für die Konstitution der neuen Säure in Vorschlag gebracht wurde, ist mit den aufgefundenen Thatsachen nicht in Einklang zu bringen. Es bleibt nämlich dabei unerklärt, weshalb die neue Verbindung sich stets derart bei Einwirkung der verschiedensten Säuren und Basen spaltet, dass Ammoniak austritt und sich Äpfelsäure bildet. Man sollte vielmehr vermuten, dass es gelingen müsste, bei ganz vorsichtiger Behandlung mit geeigneten Reagentien ein Wasserstoffatom der NH_3-Gruppe zum Hydroxyl und den Amidorest zum asymmetrischen Kohlenstoffatom zu bringen, also eine Spaltung, beziehungsweise Umwandlung in Asparaginsäure durchzuführen. Dieses ist aber, trotz vielfacher Bemühungen nach dieser Richtung hin, bis jetzt noch nicht gelungen. Ferner spricht gegen Formel II auch noch der Umstand,

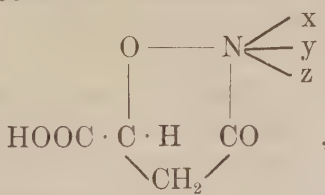
dass man aus dem Äpfelsäurediamid, welchem Beilstein[1]) die Formel



(?)

zuerkennt, durch Verseifung einer Amidogruppe gleichfalls zu der aus den Halogenbernsteinsäuren mittels NH_3 darstellbaren neuen Säure gelangt.

Gegen die Formel eines Äpfelsäuremonamids wurde seinerzeit geltend gemacht, dass tertiäre Amine, wie Triäthylamin und Triisobutylamin, in ähnlicher Weise auf 1-Brombernsteinsäure einwirken, wie Ammoniak, und dass das Reaktionsprodukt bei der Verseifung mit Alkalien das nämliche Endprodukt, die Äpfelsäure, giebt, welches man bei der besprochenen Aminobernsteinsäure erhält. Hierzu kommt noch der Umstand, dass die Reaktionsprodukte einer weiteren tertiären Base, des Pyridins, isoliert und genau charakterisiert werden konnten. Die erhaltenen Verbindungen zeigten bei der Untersuchung eine der erwähnten neuen Säure analoge Zusammensetzung. Es lag daher die Schlussfolgerung nahe, den besprochenen Verbindungen das folgende allgemeine Formelbild zu geben:

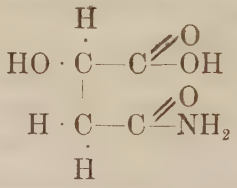


wo x, y, z Wasserstoffatome, Alkylgruppen etc. sein können. Dieses Schema konnte jedoch nur für die Reaktionsprodukte mit tertiären Basen (Pyridin) beibehalten werden. Wie ersichtlich, ist in ihm keine Hydroxylgruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom enthalten. P. Walden hat nun seinerzeit[2]) nachgewiesen, dass bei Anwesenheit einer solchen Gruppe die Aktivität optisch wirksamer Säuren ungemein

[1]) Handbuch, III. Auflage, Bd. I. 1395.

[2]) Berl. Ber. 30. 2889.

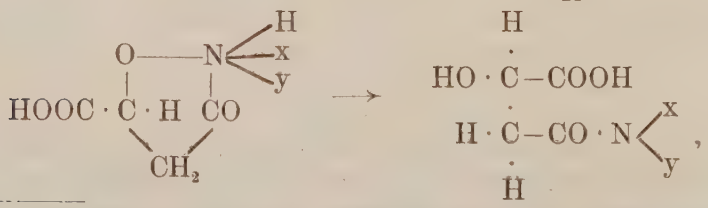
gesteigert wird, wenn man zu denselben Uranylnitrat und ein Alkali in bestimmten Proportionen giebt. Die Aminosäuren zeigen nun eine derartige Steigerung des Drehungsvermögens (vergl. p. 50), während sie bei den Pyridinderivaten nicht eintritt. Für die letzteren gilt somit obiges Formelbild, das auch in Einklang mit ihren sonstigen Eigenschaften steht, während für die ersteren die Strukturformel eines Äpfelsäuremonamids anzunehmen ist, und zwar eines **β-Äpfelsäuremonamids** (β-Malaminsäure),[1])



nach den Ausführungen von p. 10. Die Eindeutigkeit dieser Formel wird auch durch die Bestimmung des Molekulargewichts dargethan (cf. p. 51).

Es ist anzunehmen, dass die primären, sekundären und tertiären Aminbasen in ähnlicher Weise auf Halogenbernsteinsäuren einwirken, wie Ammoniak. Während nun diejenigen Basen, welche ein freies (nich substituiertes) Wasserstoffatom oder gar deren mehrere besitzen, leicht bei der geschilderten Reaktion eine Hydroxylgruppe zum asymmetrischen Kohlenstoffatom hin bilden können und in dieser Lage beständige Produkte geben:

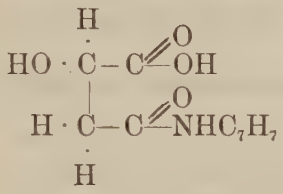
I II



[1]) Mit β-Äpfelsäuremonamid (β-Malaminsäure) soll eine Verbindung obiger Strukturformel bezeichnet werden, in welcher die Amidogruppe an der vom asymmetrischen Kohlenstoffatom entfernteren Carbonylgruppe sitzt, während das α-Äpfelsäuremonamid (α-Malaminsäure) den NH_2-Rest am näheren Carbonyl hat. Eine analoge Bezeichnungsweise soll auch für die Reaktionsprodukte der Aminbasen mit Halogenbernsteinsäure durchgeführt werden. Für die Pyridinderivate wird der Name Pyridinaminobernsteinsäuren beibehalten.

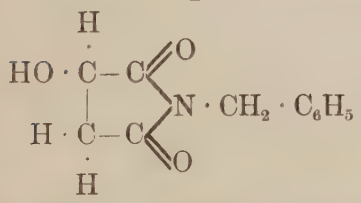
müssen tertiäre Basen naturgemäss Verbindungen vom ersten Typus geben (vergl. Pyridinaminobernsteinsäuren), wo der Basenstickstoff gleichsam zwangsweise im Ring bleibt.

Die β-Malaminsäuren geben beim Erhitzen sehr leicht Wasser ab unter Bildung von imidartigen Verbindungen. Dieses Verhalten wird am besten an den Reaktionsprodukten der Halogenbernsteinsäuren mit Benzylamin, den β-Benzylmalaminsäuren, illustriert. Denselben kommt in Analogie mit dem oben ausgeführten die Formel

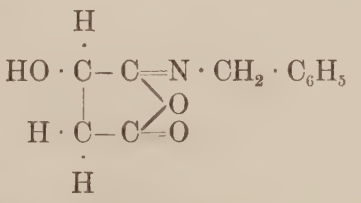


zu. Erhitzt man sie bis auf den Schmelzpunkt, so gehen sie unter Wasserabspaltung in das von Giustiniani[1]) beschriebene hochdrehende β-Benzylimid, beziehungsweise dessen optische Isomeren über. Diesen Verbindungen kommt nach demselben Autor eine der folgenden Formeln zu:

I



II

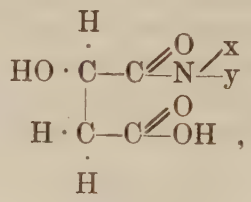


Es tritt somit Bildung eines fünfgliedrigen Ringes ein.

Von Wichtigkeit ist der Umstand, dass die Reaktion der Malaminsäurebildung (Aminobernsteinsäurebildung) aus Hologenbernsteinsäure nur dann in der oben geschilderten Weise vor sich geht, wenn man mindestens 3 Molekeln Base auf eine Molekel Säure einwirken lässt. Mit einer und zwei Molekeln Base geht die Reaktion in wesentlich anderer Weise vor sich. Der Zweck gegenwärtiger Arbeit ist nun, die erstere Reaktion in eingehender Weise zu studieren und die Konstitution der erhaltenen Malaminsäuren, Benzylmalaminsäuren, Dibenzylmalamin-

[1]) Gaz. chim. ital. 92 I. 172; 93 I. 168.

säuren u. s. w. festzustellen, ferner ihre Beziehungen zu den sogenannten Äpfelsäurediamiden zu erforschen, gewisse Gesetzmässigkeiten im optischen Verhalten dieser aktiven Säuren klarzulegen und endlich die strukturisomeren Verbindungen,

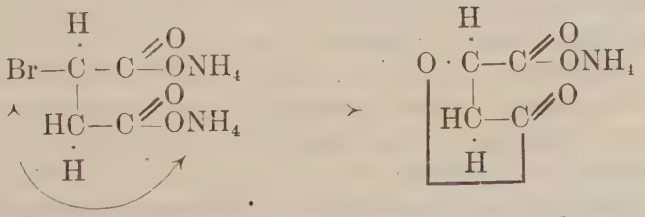


der neuen Säuren herzustellen und mit letzteren zu vergleichen.

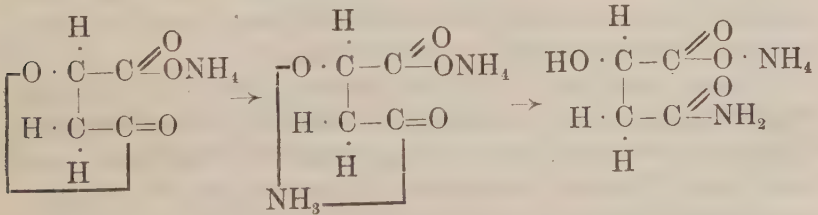
II. Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Halogenbernsteinsäuren.

a) Über die β-Malaminsäuren.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Halogenbernsteinsäuren entsehen zunächst die Ammoniumsalze derselben. Wie oben gezeigt, muss die vom asymmetrischen Kohlenstoffatom entferntere Carboxylgruppe frei sein (p. 3), damit Substitutionsprodukte entstehen können, und nicht Halogenwasserstoff abgespalten wird. Es erscheint somit der Schluss gerechtfertigt, dass diese Atomgruppe bei der Reaktion beteiligt sein muss; die erste Phase kann also in folgender Weise vor sich gehen:

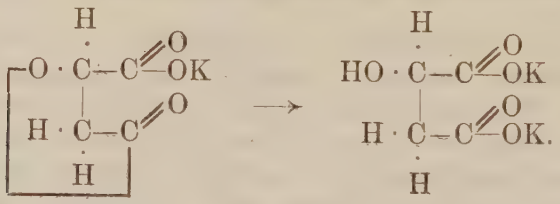


Dieses Zwischenprodukt ist sehr wenig beständig und wird durch überschüssiges Ammoniak in das Salz der β-Mal-



aminsäure übergeführt. Es tritt also eine **Wanderung des einen Carboxylsauerstoffs zum asymmetrischen Kohlenstoffatom hin ein.**

Eine derartige Erklärungsweise gilt ebenfalls für die Einwirkung von KOH, $Ba(OH)_2$ etc. auf die Halogenbernsteinsäuren. Diese kann dem Wesen nach kaum von derjenigen des Ammoniaks verschieden sein, und doch resultiert in dem ersten Fall Äpfelsäure, in dem zweiten ein amidartiges Produkt mit einem Mindergehalt von einer Molekel Wasser. Nimmt man an, dass die erste Phase der Reaktion für die Alkalien in ähnlicher Weise vor sich gehe, wie oben für die Ammoniakbasen gezeigt, so erhält man gleichfalls das Salz einer β-Lactonsäure. Dieselbe ist sehr unbeständig und geht bei der Einwirkung von übers chüssigem Alkali oder Erwärmen mit Wasser in Äpfelsäure über:[1])



Diese Ansicht wird durch folgende Thatsachen gestützt. Versetzt man 10 gr l-Brombernsteinsäure mit 2 Molekeln Ammoniak in einer Lösung von wasserfreiem Methylalkohol, im ganzen 100 ccm, so wird nach und nach alles Brom in der Kälte abgespalten (gefunden 4.048 gr Br, soll 4.06 gr Br) und es entstehen in der Lösung stark rechtsdrehende Reaktionsprodukte ($[\alpha]_D$ = ca. + 25°). Die Flüssigkeit zeigt einen sehr geringen Säuregehalt, wie Titration einer entsprechend vorbereiteten Probe von 5 ccm mit $Ba(OH)_2$ beweist; der Endpunkt ist dabei höchst unscharf (verbraucht 7.7 ccm $^1/_{10}$ N $Ba(OH)_2$). Kocht man eine neue Probe mit Wasser und titriert dann, so wächst der Verbrauch an Base allmählich, je nach der Dauer des Erhitzens, und erreicht fast die von der Theorie erforderte Grenze.

Nimmt man nur 1 Mol. Ammoniak auf eine Molekel Brombernsteinsäure, so werden im Laufe von $2^1/_2$—3 Monaten ebenfalls ca. 90 Proz. Br, unter gleichen Verhältnissen, wie beim ersten Versuch, abgespalten; hierbei ist die Acidität

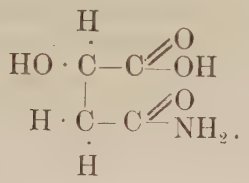
---

[1]) Vergl. auch P. Walden, „Materialyk isutscheniju optitscheskoj isomerii", p. 103.

der Reaktionsflüssigkeit eine bedeutende[1]) (5 ccm erfordern ca. 30 ccm $^1/_{10}$ Ba $(OH)_2$). — Auch von anderen Salzen der Brombernsteinsäure weiss man, dass sie schon in der Kälte Brommetall abspalten und Äpfelsäure als Endprodukt bilden.[2])

Die β-Malaminsäure ist in kaltem Wasser sehr beständig; sie wird deshalb aus Halogenbernsteinsäure und Ammoniak nicht nur in alkoholischer Lösung, sondern in **wässriger Lösung** gebildet; das gleiche gilt auch für die Verbindungen, welche mittels Benzylamin, Pyridin etc. entstehen. Beim Kochen mit Wasser verändert sich die freie Aminobernsteinsäure, indem sich hochdrehende Produkte bilden, falls von optisch aktivem Material ausgegangen wird; die Salze hingegen sind auch unter diesen Bedingungen recht beständig.

d-β-Malaminsäure,



Die Methode[3]) zur Darstellung der Säure wurde dadurch vereinfacht, dass statt methylalkoholischen Ammoniaks wässrige Ammoniakflüssigkeit zur Einwirkung auf l-Brombernsteinsäure gelangte. Zu 30 gr dieser Verbindung, welche man in ca. 250 ccm Wasser löst, werden 60 ccm conc. NH_3 unter sorgfältiger Kühlung hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird, wenn nötig, filtriert und bei 40° einige Tage stehen gelassen. Alsdann verdampft man auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volumen, löst etwa sich ausscheidende Kryställchen in möglichst wenig Wasser und fügt die zur Bildung der freien Aminosäure nötige Menge Salzsäure hinzu (1 Molekel HCl. auf 1 Molekel l-Brombernsteinsäure). Allmählich scheiden sich die charakteristischen Täfelchen oder Prismen der Säure aus. Man erhält derart 75—80 %

[1]) Diese interessanten Verhältnisse sollen noch ausführlicher untersucht werden.

[2]) Beilstein, „Handbuch", I. 658 (3. Auflage).

[3]) Berl. Ber. 30. 2796.

der Theorie. Zur näheren Charakterisierung der Säure wurden noch einige physikalische Konstanten bestimmt. Dies schien unerlässlich, da die Verbindung später mit ähnlichen Säuren anderen Ursprungs zu vergleichen war. Der Schmelzpunkt beträgt 149°.

100 Teile Wasser lösen bei 18° C 7.52 Teile.

Das spezifische Gewicht D_4^{18} vac ist 1.577. Es wurde nach der von Walden [1]) verbesserten Methode von Retgers [2]) bestimmt. Als Flüssigkeiten dienten Bromoform und Ligroïn. Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum reduziert worden.

Aus d-β-malaminsaurem Ammon erhält man durch Hinzufügen der berechneten Menge Silbernitrat das Silbersalz der Säure. Zur besseren Abscheidung desselben empfiehlt es sich, Alkohol hinzuzugeben. Man erhält das Salz in Form eines weissen Pulvers oder in glänzenden Blättchen, je nach den Versuchsbedingungen.

1 gr der Substanz gab 0.4527 gr Ag

Berechnet für $C_4H_6O_4NAg$:	Gefunden:
Ag 45.00%	45.27%.

Das Salz ist rechtsdrehend in Wasser. Es wurde erhalten für

$c = 5$ und $l = 2$:

$\alpha_D = +1.64$ (im Mittel); $[\alpha]_D = +16 \cdot 4°$.

l-β-Malaminsäure.

Als Ausgangsmaterial wurde die von P. Walden aus l-Äpfelsäure und Phosphorpentachlorid gewonnene d-Chlorbernsteinsäure [3]) benutzt. Im allgemeinen verfährt man, wie bei dem Rechtsisomeren angegeben. Bemerkenswert ist, dass die Reaction bedeutend langsamer verläuft, als bei der l-Brombernsteinsäure. Da eine vollständige Trennung des Ammonsalzes der Säure vom gebildeten Chlorammon nicht gelang, so wurde das Reaktionsprodukt, wie oben angegeben, mit der nötigen Menge verdünnter Salzsäure (ca. 2fach

[1]) Berl. Ber. 29. 1698.
[2]) Zeitschr. f. phys. Ch. 3. 289.
[3]) Berl. Ber. 26. 214.

normale) versetzt. Alsbald schied sich das l-β-Äpfelsäuremonamid in schönen Tafeln aus, welche leicht von der sich ebenfalls bildenden Fumarsäure zu trennen sind. Letztere entsteht in grösserer oder geringerer Menge, je nach der Reinheit des Ausgangsmaterials und der Temperatur, bei welcher man operiert. Aus 25 gr sehr reiner d-Chlorbernsteinsäure wurden derart 15.1 gr des Linksisomeren erhalten, also in einer Ausbeute von ca. 70 Proz. der Theorie. Der Schmelzpunkt ist 148.5—149°. Da er bei allen Verbindungen dieser Reihe je nach der Arbeitsart stark variiert, so wurde stets, wie folgt, verfahren, um Zahlen zu erhalten, welche unter sich stimmen[1]). Die gepulverte Substanz wurde in einer dünnwandigen Kapillare ca. 2 mm hoch aufgefüllt und letztere oben zugeschmolzen. Alsdann wurde das Röhrchen an die Mitte des Quecksilbergefässes eines Normalthermometers geklebt, in ein Bad gesteckt, welches bis etwa 10° unter dem Schmelzpunkt der betreffenden Verbindung erhitzt war, und die Temperatur langsam und gleichmässig unter beständigem Rühren erhöht. Zur Kontrolle der Zusammensetzung dieser Verbindung wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht.

Berechnet für $C_3H_7O_4N$:	Gefunden:
N 10.52 %	10.88 %.

Bei der Titration mit ca. $^1/_{10}$ N Barythydrat (Titer: 10.52) erforderten 0.2 gr der Säure 15.90 ccm statt 15.82 ccm.

Die Säure stimmt in allen Eigenschaften mit der beschriebenen Rechtssäure überein und unterscheidet sich von ihr nur dadurch, dass sie die Ebene des polarisierten Lichtstrahls nach links ablenkt. In Wasser ist für

$$c = 3 \text{ und } l = 2:$$

$$\alpha_D = -0.56°;\ [\alpha]_D = -9.33°.$$

Die Verbindung zeigt dasselbe Verhalten gegen die gewöhnlichen Solventien, wie das Rechtsisomere; sie ist in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und Äther.

100 Teile Wasser von 18° lösen 7.50 Teile Säure.

$$D_4^{18} \text{ vac} = 1.576.$$

---

[1]) Vergl. L. Gattermann, „Die Praxis des Chemikers", p. 60 u. ff. (3. Auflage).

Die Säure ist durch Basen ebenso leicht verseifbar, wie der optische Antipode. Unter Ammoniakabspaltung entsteht hierbei die l-Äpfelsäure, welche durch das Barium- und Silbersalz identifiziert wurde. Die Analyse des letzteren ergab das folgende Resultat.

0.4215 gr Substanz gaben 0.2592 gr Ag.

Berechnet für $C_4H_4O_5Ag_2$:	Gefunden:
Ag 62.07 %	61.50 %.

Ferner wurde das Drehungsvermögen des Natriumsalzes der l-β-Malaminsäure untersucht. Zu dem Behufe versetzte ich 0.5 gr der Säure mit der zur Salzbildung nötigen Menge chemisch reinen Natriumhydrats, d. h. mit 0.1504 gr NaOH, in Form einer wässerigen, genau titrierten Lösung und füllte auf 20 ccm auf.

c ist also = 3.252; l = 2:

$\alpha_D = -1.777^0$ (im Mittel); $[\alpha]_D = -27.32^0$

Das l-β-Äpfelsäuremonamid wird unter anderem auch aus l-Äpfelsäurediamid und aus dem sauren Äpfelsäureester erhalten (cf. p. 45).

i-β-Malaminsäure.

Das i-β-Äpfelsäuremonamid wurde durch Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf i-Brombernsteinsäure dargestellt. Diese wurde nach dem von Volhard[1]) verbesserten Verfahren von Hell[2]) aus Bernsteinsäure, Brom und Phosphor gewonnen und hatte den Schmelzpunkt 158—159°. Der Reaktionsverlauf ist genau derselbe, wie bei den aktiven Isomeren angegeben. Die Ausbeute betrug ca. 60—62 Prozent der Theorie, war also geringer als bei den aus aktiven Halogenbernsteinsäuren darstellbaren Aminosäuren, was gewiss damit zusammenhängt, dass jene in grösserer Reinheit zur Verwendung gelangen konnten, als die schlecht krystallisierende i-Brombernsteinsäure. Der Schmelzpunkt der i-β-Malaminsäure ist 148°, liegt also etwas niedriger als derjenige der aktiven Isomeren. Sie ist in Wasser löslich, praktisch unlöslich in Methyl- und

[1]) Lieb. Ann. 242. 141.
[2]) Berl. Ber. 14. 891.

Äthylalkohol, unlöslich in Äther. Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

Berechnet für $C_4H_7O_4N$:	Gefunden: I	II	III
C 36.00	36.30	36.04	—
H 5.26	5.74	5.53	—
N 10.52	—	—	10.81.

Bei der Titration von 0.2 gr der Säure mit ca. $^1/_{10}$ N Barythydrat (10 ccm $^1/_{10}$ HCl verlangten 10.52 ccm $Ba(OH)_2$) wurden anstatt 15.82 ccm 15.94 ccm verbraucht.

100 Teile Wasser von 18° lösen 4.02 Teile; in heissem Wasser nimmt die Löslichkeit stark zu.

D_4^{18} vac = 1.526.

Die inaktive β-Malaminsäure lässt sich ebenfalls aus gleichen Mengen der optisch aktiven Isomeren gewinnen, ist also als die racemische Form zu betrachten, was auch der direkte Spaltbarkeitsbeweis mit Cinchonin erwies. Je zwei Gramm von den aktiven Säuren wurden in Lösung zusammengebracht, die racemische Verbindung krystallisiert alsbald in derben Täfelchen und Prismen aus, welche den Schmelzpunkt 148° besitzen und auch in den übrigen Eigenschaften mit der i-Malaminsäure aus i-Brombernsteinsäure identisch sind.

100 Teile Wasser von 18° lösen 4.07 gr.

D_4^{18} vac = 1.525.

Die vorstehende Verbindung ist von der Malaminsäure, welche Curtius und Koch [1]) durch Abbau des Diazosuccinaminsäureäthers erhielten, trotz des ähnlichen Schmelzpunkts (146° gegen 148°) durchaus verschieden, was insbesondere durch die abweichenden Löslichkeitsverhältnisse bewiesen wird. Während die erwähnte Verbindung in Alkohol fast, in Äther gänzlich unlöslich ist, schreiben die genannten Autoren ihrer Säure leichte Löslichkeit in beiden Solventien zu und krystallisieren sie aus absolutem Alkohol um.

Um einen Vergleich beider Säuren durch parallele Untersuchung zu ermöglichen, wurde der Versuch gemacht, die Malaminsäure von Curtius und Koch herzustellen; dabei arbeitete ich genau nach der Vorschrift dieser

[1]) Journ. f. pr. Ch. 38. 480.

Autoren. — Die Asparaginsäure wurde in den Diäthylester und dieser in den Diazobernsteinsäureäther übergeführt. Der letztere gab mit Ammoniak den Diazosuccinaminsäureäther, welchem Curtius und Koch die Strukturformel

$$\begin{array}{l} CN_2 \cdot CONH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot COOR \end{array}$$

zuschreiben. Aus 40 gr Asparaginsäure resultierten 9.5 gr reiner Diazosuccinaminsäureäther; dieser stimmte nach Aussehen und Schmelzpunkt mit dem Produkt obiger Autoren überein. 7 gr der Verbindung wurden dann genau nach der Vorschrift in Malaminsäure überzuführen gesucht. Dabei konnte neben grösseren Mengen eines gelblichen Syrups 0.8 gr einer Säure erhalten werden, welche mit dem i-β-Äpfelsäuremonamid in allen Eigenschaften identisch war. Abgesehen von dem äusseren Habitus, der auch der gleiche war, wurde ebenfalls ein Schmelzpunkt von 148° erhalten. Die Verbindung ist in Alkohol und Äther unlöslich und ergab bei einer Löslichkeitsbestimmung in Wasser bei 18° folgendes Resultat:

100 Teile Wasser lösen 4.03 T. Säure

100 „ „ „ 4.02 T. i-β-Malaminsäure aus i-Brombernsteinsäure unter den nämlichen Verhältnissen (cf. p. 21).

Das Molekulargewicht wurde durch Titration mit $Ba(OH)_2$ bestimmt: 0.2 gr Säure verbrauchten 15.87 ccm statt 15.82 (10 ccm $^1/_{10}$ HCl verlangten 10.52 ccm $Ba(OH)_2$).

Lässt man nun die für die Konstitution der i-β-Malaminsäure geltenden Argumente zu Recht bestehen, so folgt, dass zum mindesten ein Teil des Diazobernsteinsäureesters durch Ammoniak in einen Diazosuccinaminsäureäther übergeht, welcher die Amidogruppe an dem vom asymmetrischen Kohlenstoffatom entfernteren Carbonyl hat. Aus letzterer Verbindung erhält man alsdann mit etwas H_2SO_4 die i-β-Malaminsäure:

$$\begin{array}{l} CN_2 \cdot COOR \\ CH_2 \cdot CONH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} H \\ HO \cdot C - COO(R)H \\ | \\ H \cdot C - CONH_2. \\ H \end{array}$$

Zum Schluss mag nicht unerwähnt bleiben, dass Kekulé höchst wahrscheinlich ebenfalls das i-β-Äpfelsäuremonamid unter den Händen gehabt hat. Die diesbezügliche Stelle aus seinen Publikationen lautet:[1]) „Wird Monobrombersteinsäure mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak behandelt, so entstehen amidartige Verbindungen, von welchen eine mit Asparaginsäure identisch zu sein scheint".

Über die Zerlegung der i-β-Malaminsäure in die optisch aktiven Komponenten. Spaltversuche mit Strychnin und Brucin führten nicht zum Ziel, wohl aber solche mit Cinchonin. Zu dem Behufe wurden 9 gr. der i-Malaminsäure mit 20 gr Cinchonin (1 Molekel auf 1 Molekel) in heissem Wasser gelöst (ca. 85°); geringe Mengen nachbleibenden Cinchonins trennte man durch Filtration von der Flüssigkeit. Diese wurde alsdann in einer Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einiger Zeit erschienen in der Mitte des Krysallisationsgefässes prismatische, gut ausgebildete Kryställchen. Dieselben wurden in üblicher Weise von der Flüssigkeit geschieden und erwiesen sich, aus heissem Wasser umkrystallisiert, als reines d-β-malaminsaures Cinchonin vom Schmelzpunkt 166—167°. Die Lösung des Salzes wurde durch Ammoniak zerlegt und die vom ausgeschiedenen Cinchonin abfiltrierte Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt. Nach dem Zerlegen des erhaltenen Ammonsalzes mit der berechneten Menge Salzsäure schieden sich nach einigen Tagen Krystalle vom Habitus der β-Malaminsäure aus. Dieselben hatten einen Schmelzpunkt von 148—149°. Die optische Untersuchung ergab in wässriger Lösung für

$$c = 3 \text{ und } l = 2:$$
$$\alpha_D = +0.56^\circ;\ [\alpha]_D = +9.33^\circ.$$

Das spezifische Gewicht und die Löslichkeit der erhaltenen Säuren waren identisch mit denen der aktiven β-Malaminsäuren. Zur entgiltigen Identifizierung wurde noch eine Stickstoffbestimmung gemacht.

Berechnet für $C_4H_7O_4N$:	Gefunden:
N 10.52 %	10.74 %.

[1]) Lieb. Ann. 130. 25.

Das erhaltene Product war also reines d-β-Äpfelsäuremonamid. Die Mutterlauge vom Cinchoninsalz desselben schied bei weiterem Stehen neue Mengen dieser Verbindung ab, welche nur durch wiederholte fraktionierte Krystallisation gereinigt werden konnten. An den Rändern der Schale schieden sich indessen allmählich blumenkohlförmige Gebilde aus, welche sorgfältig von der Mutterlauge abgesogen und in derselben Weise noch einige Mal umkrystallisiert wurden. Die Operation ist schwierig, da für eine langsame Verdunstung des Wassers gesorgt werden muss. Auf diese Weise konnte man eine Verbindung vom Schmelzpunkt 169° erhalten. Nach der Zersetzung mit Ammoniak zeigte das Filtrat starke Linksdrehung. Das Ammonsalz wurde wie vorhin mit Salzsäure zerlegt und die erhaltenen Krystalle auf ihr Drehungsvermögen untersucht. In wässriger Lösung ist

bei $c = 3$ und $l = 2$:

$$\alpha_D = -0.40^0; \; [\alpha]_D = -6.67^0.$$

Die erhaltene Verbindung ist also ein Gemenge der racemischen und l-β-Malaminsäure. Eine Trennung desselben gelingt, wie anderweitige Versuche klarlegten, bei der sehr verschiedenen Löslichkeit beider Säuren recht leicht. Sie wurde jedoch nicht erstrebt, da es nur darauf ankam, den direkten Beweis der Spaltbarkeit zu führen. Bemerkenswert ist, dass das d-äpfelsäure Cinchonin nach Bremer[1]) auch schwerer in Wasser löslich ist, als das l-äpfelsaure.

Über das Verhalten der β-Malaminsäuren beim Erhitzen.

Wird eine der aktiven Säuren in trockenem Zustande längere Zeit auf 100° erhalten, so verwandelt sie sich unter sehr geringem Gewichtsverlust in eine syrupöse Masse von höherem Drehungsvermögen. Ähnliche Producte erhält man auch beim Erhitzen auf 130–140° im Vakuum 3–4 Stunden lang; doch treten hier schon Nebenerscheinungen auf, wie Sublimation inaktiver, imidartiger, wasserlöslicher Verbindungen, Abscheidung von Wasser etc.

[1]) Berl. Ber. 13 351.

Beim Erhitzen in wässriger Lösung sind die Salze der β-Malaminsäuren beständig. Dies ergiebt sich schon aus der Darstellungsweise der β-Malaminsäuren aus Halogenbernsteinsäuren und wässrigem Ammoniak unter nachfolgendem Abdampfen auf dem Wasserbad oder aus den Äpfelsäurediamiden mit KOH in der Siedehitze (vergl. p. 46); ferner folgt das Gleiche aus den Bildungsbedingungen der Ester der β-Malaminsäuren (vergl. p. 52 u. 54) und aus folgenden direkten Versuchen:

1. 0.6 gr. der l-β-Malaminsäure, entsprechend 0.676 gr Ammonsalz, wurden mit wässrigem Ammoniak im Überschuss versetzt und auf dem Wasserbad $2^1/_4$ Stunden lang erhitzt. Die Lösung des neutralen Salzes, auf 20 ccm aufgefüllt, zeigte folgendes Drehungsvermögen:

$$c = 6.76,\ l = 2:$$
$$\alpha_D = -2.07^0;\ [\alpha]_D = -30.5^0.$$

2. Parallel wurde das Ammonsalz untersucht, ohne es vorher der Siedehitze zu unterwerfen:

$$c = 6.76,\ l = 2:$$
$$[\alpha]_D = -29.8 \text{ bis } 30.9^0.$$

Da die Lösung dieses Ammonsalzes einen Überschuss von Ammoniak enthalten konnte, so wurde durch einen besonderen Versuch konstatiert, dass ein solcher Überschuss keinen bemerkbaren Einfluss auf das Drehungsvermögen ausübt: 0.6 gr l-β-Äpfelsäuremonamid wurden zu dem Behufe mit ca. 6 Molekeln Ammoniak versetzt; bei der Polarisation ergab sich der gleiche Wert, wie oben:

$$l = 2,\ \alpha_D = -2.08^0;\ [\alpha]_D = -30.8^0.$$

Die freie β-Malaminsäure ist hingegen beim Erhitzen in wässriger Lösung auf dem Wasserbad unbeständig; das optische Drehungsvermögen steigt und der Titer gegen $Ba(OH)_2$ wird geringer.

1. So zeigten 0.6 gr der Linkssäure nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade und sofortiger Polarisation bei 18° ein $\alpha_D = -0.826^0$ (Mittelwert); da $c = 3$ und $l = 2$ ist, so resultiert

$$[\alpha]_D = -13.8^0 \text{ (soll } -9.7 - 9.9^0).$$

2. 0.6 gr der d-β-Malaminsäure geben unter gleichen Verhältnissen nach vierstündigem Erhitzen:

$$\alpha_D = +0.87^0;\ [\alpha]_D = +14\ 5^0.$$

Nach 4 Tagen, während welcher die Proben bei gewöhnlicher Temperatur standen, ergab sich für die erste

$$\alpha_D = -0.92^0 \text{ und für die zweite } \alpha_D = +0.91^0.$$

3. Nach fünfstündigem Kochen von je 0.2 gr Säure erhielt man beim Titrieren mit Barythydrat nicht mehr scharfe Übergänge; eine schwache Rosafärbung machte sich schon bei 15.2 ccm bis 15.0 ccm bemerkbar, doch war die Reaction erst ausgesprochen bei:

1. Probe: 15.50 ccm
2. „ : 15.45 „
3. „ : 15.42 „

während die Theorie 15 48 ccm erfordert

(10 ccm $^1/_{10}$ HCl = 10.30 ccm $Ba(OH)_2$).

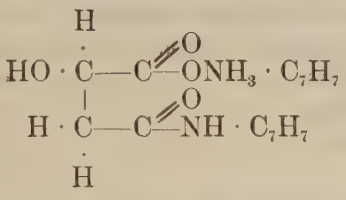
Aus diesen Untersuchungen folgt zur Evidenz, dass die freie Carboxylgruppe des β-Äpfelsäuremonamids beim Erhitzen sehr reaktionsfähig ist. Ob hierbei Kondensationsprodukte oder imidartige Verbindungen entstehen, ist noch durch eingehendere Untersuchungen festzustellen.

b) Einwirkung des Benzylamins auf Halogenbernsteinsäuren.

Die Einwirkung des Benzylamins auf Halogenbernsteinsäuren ist der des Ammoniaks vollkommen analog, nur verläuft die Reaktion schneller. Die Brombernsteinsäuren reagieren auch hier rascher als die Chlorbernsteinsäuren, was man bequem an einem Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Drehungsänderung konstatieren kann. Die resultierenden β-Benzylmalaminsäuren sind wohlcharakterisierte Verbindungen, welche gut krystallisierende Salze bilden. Sie sind in kaltem Wasser schwer löslich und lassen sich mit $Ba(OH)_2$ nur ungenau titrieren (statt 10.5 ccm wurden 10.1 ccm gefunden).

Beim Erhitzen gehen die β-Benzylmalaminsäuren in Imide über.

d-β-Benzylmalaminsaures Benzylamin.



50 gr l-Brombernsteinsäure wurden in Methylalkohol gelöst und allmählich unter Eiskühlung mit ca. 82 gr Benzylamin versetzt. Nach Hinzugabe der Hälfte der Base griff eine Krystallausscheidung von saurem brombernsteinsauren Benzylamin Platz; der Niederschlag löste sich jedoch bei Hinzugabe der anderen Hälfte. Nach zwei Tagen trat eine starke Ausscheidung von Krystallen ein, welche aus reinem d-β-benzylmalaminsaurem Benzylamin bestanden. Das Salz wurde abfiltriert und mit Methylalkohol und Äther gewaschen. Beim Konzentrieren der Flüssigkeit im Vakuumexsikkator wurden weitere Mengen gewonnen, im ganzen 55 gr oder 65 Proz. der Theorie. Die Verbindung ist löslich in Wasser und Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol, praktisch unlöslich in absolutem Äther. Der Schmelzpunkt ist 152–153°. Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

Berechnet für $C_{18}H_{22}O_4N_2$:	Gefunden I	II	III	IV
C 65.46	66.59	65.53	—	—
H 6.66	6.79	6.93	—	—
N 8.48	—	—	8.48	8.40.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens für
c = 5 und l = 2 in CH_3OH (t = 20°):
$\alpha_D = +3.143°$ (Mittelwert); $[\alpha]_D = +31.43°$;
c = 2.5 und l = 2 in Wasser:
$\alpha_D = +1.40°$; $[\alpha]_D = +28.0°$.

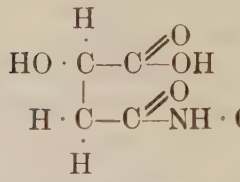
Durch Umsetzung mit Silbernitrat wurde aus diesem Salz in wässriger Lösung das d-β-benzylmalaminsaure Silber gewonnen. Es ist ziemlich schwer in Wasser löslich und schwärzt sich beim Stehen im Licht. Nach

sorgfältigem Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen bei 100° ergab die Silberbestimmung:

aus 1 gr Silbersalz wurden 0.3285 gr Ag erhalten;

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4NAg$:	Gefunden:
Ag 32.73 %	32.85 %.

d-β-Benzylmalaminsäure.



Wurde das Benzylaminsalz der Säure mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt, so fiel aus der wässrigen Lösung die d-β-Benzylmalaminsäure in glänzenden Blättchen aus; hierbei wird fast die theoretische Menge erhalten. Die Analyse ergab für

	Gefunden:	
$C_{11}H_{13}O_4N$ berechnet:	I	II
C 59.19 %	59.09 %	—
H 5.83 „	6.04 „	—
N 6.28 „	—	6.57 %.

Die Säure ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Äther. Der Schmelzpunkt ist 130—131° (unter Bläschenbildung). 100 Teile Wasser von 18° lösen 1.36 gr Säure.

D_4^{18} vac. 1.347.

Für das optische Drehungsvermögen erhält man, wenn $c = 5$ und $l = 2$ ist, in CH_3OH:

$\alpha_D = +1.36°$ (Mittel); $[\alpha]_D = +13.6°$;

$c = 2.5$ und $l = 2$:

$\alpha_D = +0.716°$ (Mittel); $[\alpha]_D = +14.32°$.

In C_2H_5OH erhält man für $c = 5$ und $l = 2$:

$\alpha_D = +1.314°$; $[\alpha]_D = +13.14°$.

Die Einwirkung von Benzylamin auf l-Brombernsteinsäure geht ebenso glatt in dem oben beschriebenen Sinn vor sich, wenn man statt des Methylalkohols Wasser bei der Reaktion verwendet, nur muss dann, wie bei der Her-

stellung der β-Malaminsäuren, derart verfahren werden, dass man nach beendeter Reaktion — was leicht mit Hilfe des Polarisationsapparates zu konstatieren ist — die Lösung auf dem Wasserbad konzentriert und mit der zur Abspaltung des in Salzform gebundenen Benzylamins nötigen Menge HCl versetzt. Die in Wasser wenig lösliche Säure scheidet sich dann sofort aus.

Das Natriumsalz (vergl. p. 20) dreht in Wasser für
$c = 2.95$ und $l = 2$:
$\alpha_D = +2.00^0$ (Mittel); $[\alpha]_D = +33.8^0$.

l-β-benzylmalaminsaures Benzylamin.

In ähnlicher Weise wie der Rechtsantipode aus l-Brombernsteinsäure gewonnen wird, kann man das Linksisomere aus der d-Chlorbernsteinsäure darstellen. Die Verbindung zeigt innerhalb der Versuchsfehlergrenzen dieselben Eigenschaften, wie die oben beschriebene, nur die Ablenkung des polarisierten Lichtstrahls erfolgt nach der entgegengesetzten Richtung. Der Schmelzpunkt beträgt 152—153°. In methylalkoholischer Lösung wurde für
$c = 5$ und $l = 2$ erhalten ($t = 20.5^0$):
$\alpha_D = -3 \cdot 133^0$ (Mittel); $[\alpha]_D = -31.33^0$.

Analyse:	Gefunden:	
Berechnet für $C_{18}H_{22}O_4N_2$:	I	II
C 65.46 %	65.62	—
H 6.66	6.74	—
N 8.48	—	8.37.

l-β-Benzylmalaminsäure.

Zur freien Säure gelangte man, indem man das soeben beschriebene Salz mit der theoretischen Menge Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt und die sich ausscheidenden glänzenden Blättchen nach dem Absaugen mit Wasser, Alkohol und Äther wäscht. Ein ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren aus CH_3OH genügt vollkommen zur Reindarstellung. Die Säure hat einen Schmelzpunkt von 130 bis 131°; man erhält für
$c = 5$ und $l = 2$ in Methylalkohol:
$\alpha_D = -1 \cdot 38^0$; $[\alpha]_D = -13.8^0$.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind genau dieselben, wie beim Rechtsisomeren. 100 Teile Wasser von 18° lösen 1.39 Teile Säure.

D_4^{18} vac = 1.349.

Die Elementaranalyse ergab,

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N$:	Gefunden: I	II	III
C 59.19	59.52	—	—
H 5.83	6.05	—	—
N 6.28	—	6.82	6.78.

i-β benzylmalaminsaures Benzylamin.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung dieser Verbindung wurde der i-Brombernsteinsäure der Vorzug vor der i-Chlorbernsteinsäure wegen ihrer leichteren Reaktionsfähigkeit gegeben. Benutzt wurde ein von Merck bezogenes Präparat, das noch allerdings vor dem Gebrauch sorgfältig zu reinigen war. Der Schmelzpunkt lag bei 159—160° Sowohl in methylalkoholischer als in wässriger Lösung ging die Reaktion rasch von statten, bei 40° bedeutend schneller als bei Zimmertemperatur. Doch ist eine möglichst niedrige Temperatur von Vorteil, weil das resultierende Produkt bedeutend reiner ist und nicht mehrfacher Krystallisationen bedarf, wie im ersten Fall. Das so gewonnene Benzylaminsalz der i-Benzylmalaminsäure hat den Schmelzpunkt 149°. In Wasser ist es löslich, ebenso in Methyl- und Äthylalkohol; unlöslich in Äther.

Mit $AgNO_3$ erhält man aus dieser Verbindung das Silbersalz der Benzylmalaminsäure in Form eines rasch zu Boden sinkenden Pulvers, zuweilen als Blättchen. Bei der Silberbestimmung erhielt man aus

1.1320 gr Silbersalz 0.3719 gr Ag.

Berechnet für $C_{11}H_{12}NAg$:	Gefunden:
Ag 32.73 %	32.86 %.

i-β-Benzylmalaminsäure.

Sie wird in bekannter Weise aus ihrem Benzylaminsalz dargestellt. Der Schmelzpunkt liegt bei 131°. Sie löst sich in denselben Solventien wie die aktiven Isomeren.

100 Teile Wasser lösen bei 18° 0.820 Teile Säure.
D_4^{18} vac 1.360.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N$:	Gefunden:
N 6.28 %	6.45 %.

c. Über die Pyridinaminobernsteinsäure.

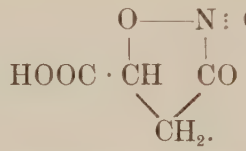
Um die Strukturformel der aus NH_3 und Halogenbernsteinsäuren erhaltenen Verbindungen aufzuklären, wurde zu erforschen gesucht, ob und in welcher Weise tertiäre Basen mit den Halogenbernsteinsäuren reagieren. Das Resultat war das erwartete und sprach zu Gunsten der eingangs aufgestellten allgemeinen Formel. In Analogie mit den schon beschriebenen Verbindungen, die mittels Ammoniak und Benzylamin gewonnen wurden, liess ich auch Tribenzylamin auf l-Brombernsteinsäure einwirken. Die Base wurde nach dem Verfahren von T. Mason[1]) aus Benzylchlorid und Ammoniak gewonnen. Sie löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol. Es musste daher, um alles in Lösung zu bringen, bei höherer Temperatur gearbeitet werden, und dabei resultierten nur inaktive Produkte. Bessere Resultate wiesen die Versuche auf, welche mit **Pyridin** vorgenommen wurden. Es resultierten hierbei wohl charakterisierte Verbindungen, welche die Ebene des polarisierten Lichtes ablenkten, falls man von optisch aktivem Material ausging. Die erhaltenen Produkte sind äusserst schwache Säuren, die als solche sich aus alkoholischer Lösung ausscheiden, da sie mit so schwachen Basen, wie der angewandten, keine Salze zu liefern vermögen. Die Salze mit starken Basen hingegen, wie Silberoxyd und NaOH, sind darstellbar. In Wasser geht die Reaktion ebenso von statten, wie in alkoholischer Lösung, nur ist da die Einwirkungsdauer eine bedeutend längere.

Bei der Verseifung mit KOH oder HCl in der Hitze geben die neuen Verbindungen nach den bisherigen Versuchen keine Äpfelsäure, wie sich in Analogie mit dem

[1]) Journ. of ch. Soc. 63. 1311.

Triisobutylamin und dem Triäthylamin [1]) wohl erwarten liess. Nichtsdestoweniger kann die Voraussetzung gemacht werden, dass auch hier unter geeigneten Bedingungen die Reaktion den erwünschten Verlauf nehmen wird. In der Kälte und in verdünntem Zustand wirken die genannten Reagentien fast gar nicht ein, so dass man die Pyridinaminobernsteinsäuren derart reinigen kann, dass man sie in verdünnter Salzsäure löst und dann allmählich bis zur Krystallausscheidung Alkohol hinzugiebt.

d-Pyridinaminobernsteinsäure.



Zur Reaktion benutzte ich reines, von Merck bezogenes Pyridin. Dasselbe wurde zur vollständigen Reinigung und Entwässerung über KOH destilliert und die Hauptfraktion von 115° zur Arbeit benutzt. 15 gr 1-Brombernsteinsäure werden in ca. 100 ccm Methylalkohol gelöst und 20 gr Pyridin hinzugegeben. Hierbei erfolgt eine kaum bemerkbare Erwärmung. Das Gemisch wird alsdann bei gewöhnlicher Temperatur in einem gut verschlossenen Kolben sich selbst überlassen. Nach ca. 2 Monaten ist die Reaktion zum grössten Teil beendet. Die Menge der ausgeschiedenen Krystalle beträgt 11,5 gr, also rund 78 Prozent der Theorie. Zur Reinigung löst man die Säure in wenig verdünnter Salzsäure und fügt alsdann Alkohol hinzu. Alsbald scheidet sich eine krystallinische Masse aus, welche nochmals aus Wasser umkrystallisiert wird. Die so gereinigte Säure schmilzt bei 190–191° unter lebhafter Zersetzung. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass der Schmelzpunkt mehr als Reaktionspunkt zu betrachten ist und sich leicht verändert falls man die oben geschilderten Bedingungen (vergl. p. 19) nicht streng einhält. Die Verbindung löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkalien und Säuren; sie ist unlöslich in Alkohol und Äther.

[1]) Walden und Lutz, l. c.

100 Teile Wasser von 18° lösen 1.67 Teile.

D^{18}_4 vac ist 1.435.

Die Analyse ergab folgende Daten:

Berechnet für	Gefunden:		
$C_9H_9O_4N$:	I	II	III
C 55.38 %	56.15	55.44	—
H 4.61 „	4.76	4.51	—
N 7.18 „	—	—	7.57.

Die Verbindung ist rechtsdrehend; 1 gr Säure giebt, in Wasser unter Zusatz von 5 ccm $^2/_1$ n HCl gelöst und zu 20 ccm aufgefüllt, für

c = 5 und l = 2:

$\alpha_D = +1.06°$ (Mittel); $[\alpha]_D = +10.6°$.

Das Drehungsvermögen des Natriumsalzes ist für:

c = 3.01 und l = 2:

$\alpha_D = +1.025$; $[\alpha]_D = +17.01°$.

Das Silbersalz der Pyridinaminobernsteinsäure stellt ein amorphes in Wasser unlösliches Pulver vor, welches sich leicht im Licht schwärzt. Es wird in folgender Weise erhalten: Man löst die Säure in Ammoniak, verjagt auf dem Wasserbad einen Überschuss desselben und versetzt alsdann mit der berechneten Menge Silbernitrat. Das erhaltene Produkt wird erst nach 24 Stunden filtriert, in gewöhnlicher Weise ausgewaschen und an einem dunklen Orte auf Thonplatten getrocknet. Das Salz ist ungemein leicht veränderlich.

1,0 gr. Substanz gab 0.3617 gr Silber.

Berechnet für $C_9H_8O_4N$ Ag:	Gefunden
35.76 % Ag	36.17 %.

l-Pyridinaminobernsteinsäure.

Sie wird analog der Rechtssäure gewonnen, indem man anstatt der l-Brombernsteinsäure die d-Chlorbernsteinsäure als Ausgangsmaterial nimmt. Um ein möglichst reines Produkt zu erhalten, ist bei gewöhnlicher Temperatur in alkoholischer oder wässriger Lösung zu arbeiten. Hierbei geht die Reaktion aber ungemein träge von statten. So wurde aus 12 gr d-Chlorbernsteinsäure und 24 gr Pyridin erst nach 4 Monaten eine zur Analyse und zu den ge-

wöhnlichen Untersuchungen genügende Menge (5.2 gr) der erwünschten Verbindung erhalten. Der Schmelzpunkt beträgt 190 - 191°. Zur Kontrolle der Reinheit wurde nach einmaligem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser und Alkohol eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

Berechnet für $C_9H_9O_4N$:	Gefunden:
N 7.18 %	7.05 %.

Die Säure ist linksdrehend. In Analogie mit dem optischen Antipoden wurde 1 gr. in 5 ccm $^2/_1$ n Salzsäure gelöst und das ganze mit Wasser zu 20 ccm aufgefüllt. Es ist also für

c=5 und l=2:

$$\alpha_D = -1.05^0 \text{ und } [\alpha]_D = -10.5^0$$

100 Teile Wasser von 18° lösen 1.64 Teile Säure.

D_4^{18} vac ist 1.435.

Die i-Pyridinaminobernsteinsäure.

Zur Darstellung der inaktiven Säure wird genau so gearbeitet, wie bei der Rechtssäure, indem man i-Brombernsteinsäure und Pyridin in angemessenen Proportionen bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 40° auf einander einwirken lässt. Die Ausbeute ist eine nahezu theoretische. Bei vorsichtigem Umkrystallisieren erhält man sehr schöne Krystalle, die in Bezug auf ihren äusseren Habitus denjenigen der optisch aktiven Isomeren täuschend ähnlich sind.

Der Schmelzpunkt oder richtiger Zersetzungspunkt liegt bei 186—187°.

Bei der Elementaranalyse ergaben

0.1594 gr Substanz 0.3228 gr CO_2 und 0.0334 gr H_2O;

berechnet für $C_9H_9O_4N$:	Gefunden:
C 55.38 %	55.23 %
H 4.61 %	4.76 %.

Die Säure ist in Alkohol und Äther unlöslich; 100 Teile Wasser von 18° lösen 1.70 gr der Säure.

D_4^{18} vac ist 1.435.

Behufs besseren Vergleichs sind die physikalischen Konstanten der abgehandelten optisch isomeren Säuren in folgenden Tabellen zusammengestellt. Hiernach sind die

i-β-Malaminsäure und die i-β-Benzylmalaminsäure unzweifelhaft racemische Verbindungen (vergl. p. 24); es kann daher die Regel von Liebisch[1]) nicht allgemeine Geltung beanspruchen: „Die Vereinigung der optisch isomeren Körper zu einer krystallisierten racemischen Verbindung findet unter Kontraktion statt“ (s. Tab. II). Ebenso kann auch

Tab. I. **β-Malaminsäuren.**

	Fp.	D_4^{18} vac	Löslichkeit in 100 T. Wasser von 18°	$[\alpha]_D$ in Wasser c = 3; l = 2
1) d-Aminobernsteinsäure	149°	1.577	7.52 Teile	+ 9.70°
2) l- „ „	149°	1.576	7.50 „	— 9.33°
3) i- „ „	148°	1.526	4.02 „	—
4) i- „ „ aus den Komponenten	148°	1.525	4.07 „	—

Die Schmelzpunkte der Methylester betragen für die aktiven Säuren 75—76° und für die inaktive 113° (pp. 52 u. 54).

Tab. II. **β-Benzylmalaminsäuren.**

	Fp.	D_4^{18} vac	Löslichkeit in 100 T. Wasser von 18°	$[\alpha]_D$ in CH_3OH c = 5; l = 2	$[\alpha]_D$ in C_2H_5OH c = 5; l = 2;
5) d-Benzylamino-bernsteinsäure	130-131°	1.347	1.36 Teile	+ 13.60°	+ 13.14°
6) l- „ „	130-131°	1.349	1.39 „	— 13.80°	—
7) i- „ „	131°	1.360	0.820 „	—	—
8) i- „ „ aus den Komponenten	131°	1.361	—	—	—

Tab. III. **Pyridinaminobernsteinsäuren.**

	Fp.	D_4^{18} vac	Löslichkeit in 100 T. Wasser von 18°	$[\alpha]_D$ in HCl + H_2O c = 5; l = 2
9) d-Pyridinamino-bernsteinsäure	190-191°	1.435	1.67 Teile	+ 10.6°
10) l- „ „	190-191°	1.435	1.64 „	— 10.5°
11) i- „ „	186-187°	1.435	1.70 „	—

[1]) Ann. d. Chem. 286. 140.

die Regel von P. Walden[1]): „Der höher schmelzenden (aktiven oder inaktiven) Form entspricht die geringere Löslichkeit und das geringere Molekularvolumen". — nicht als immer zutreffend bezeichnet werden (vergl. Tab. I).

Bemerkenswert ist ferner, dass die Methylester der aktiven und inaktiven β-Malaminsäuren sich durch viel grössere Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften auszeichnen, als die betreffenden freien Säuren. So z. B. ist der Unterschied in den Schmelzpunkten bei den ersteren 37–38°, bei den letzteren nur 1°.

d) Einwirkung von Dibenzylamin auf l-Brombernsteinsäure.

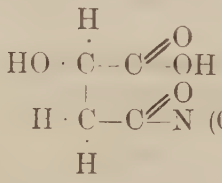
30 gr Dibenzylamin, das nach Mason[2]) gewonnen und durch zweifache Destillation im Vakuum sorgfälig gereinigt wurde, versetzt man mit einer Lösung von 10 gr l-Brombernsteinsäure in Methyl- oder Äthylalkohol. Nach kurzer Zeit scheidet sich reines bromwasserstoffsaures Dibenzylamin (Fp. 256°; Br soll 28.7%, gef. 28.2%) aus. Die nachbleibende Flüssigkeit ist rechtsdrehend. Beim Konzentrieren der Flüssigkeit scheiden sich noch weitere Mengen des genannten Salzes aus, und es bildet sich ein nicht erstarrender Syrup, der noch Halogen enthält. Eine Portion desselben, in Alkohol gelöst, zeigte auch Rechtsdrehung. Es wurde darauf verzichtet, die Dibenzylaminobernsteinsäure aus dem Reaktionsgemisch als Dibenzylaminsalz zu gewinnen und der Syrup mit Wasser und 26 ccm $^2/_1$ n HCl versetzt. Sofort erstarrte das Ganze zu einem Brei (das Filtrat dreht ca. + 0.2°). Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und Alkohol + Wasser gelang es, zuerst das brom- beziehungsweise chlorwasserstoffsaure Dibenzylamin abzuscheiden und hernach die reine Säure zu gewinnen. Diese krystallisiert aus Alkohol in büschelförmig vereinigten Nadeln. Sie ist in Wasser unlöslich, löslich in Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Äther. Bei näherer Untersuchung zeigte sich, dass nicht nur der Schmelzpunkt, sondern auch das optische Drehungsvermögen der Säure stark variierte, trotzdem die

[1]) Berl. Ber. 29. 1707.

[2]) Journ. of ch. Soc. 63. 1311.

verschiedenen Fraktionen die gleiche chemische Zusammensetzung aufwiesen. Es lag darum die Vermutung nahe, dass bei dieser Reaktion auch inaktive Säure entstehe oder dass die als Ausgangsmaterial dienende l-Brombernsteinsäure geringe Mengen der racemischen Verbindung enthalte. Der Versuch wurde darum mit sorgfältigst gereinigten Materialien wiederholt, jedoch mit demselben Erfolg.

Das weitere Studium dieser Reaktion führte zu der Annahme, dass **die isolierte Säure mindestens aus zwei Isomeren bestehen müsse,** von welchen dem einen die Formel



in Analogie mit den früheren Fällen zukommt. Zunächst wurden durch fraktionierte Krystallisation vier Portionen von verschiedenem Drehungsvermögen, unter gleichen Verhältnissen, und von verschiedenem Schmelzpunkt erhalten. Die optische Untersuchung wurde in absolutem Alkohol parallel bei allen Fractionen vorgenommen.

I. Probe: Fp. 145 - 148° (sehr unbestimmt); — c = 3.2 und l = 2;
$\alpha_D = -1.76°$; $[\alpha]_D = \mathbf{-27.5°}$.

II. Probe: Fp. 150° (sehr unbestimmt); — c = 2.57, l = 2;
$\alpha_D = -0.522$; $[\alpha]_D = \mathbf{-10.44°}$.

III. Probe: Fp. 150 –154° (sehr unbestimmt); — c = 2.5 und l = 2;
$\alpha_D = -0.25°$; $[\alpha]_D = \mathbf{-5.0°}$.

IV. Probe: Fp. 153 – 154°, zieml. scharf; — c = 2.5 und l = 2;
$\alpha_D = -0.06°$; $[\alpha]_D = \mathbf{-1.2°}$.

Versetzt man abgewogene Mengen dieser Proben II—IV mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Benzylamin in methylalkoholischer Lösung, so zeigen alle mehr oder weniger grosse Rechtsdrehung.

II. Probe: c = 2.5 und l = 2;
$\alpha_D = +1.185°$ (Mittel); $[\alpha]_D = +23.9°$.

III. Probe: $c = 2.5$ und $l = 2$;

$\alpha_D = +1.72^0$; $[\alpha]_D = +34.4^0$.

IV. Probe: $c = 2.5$ und $l = 2$;

$\alpha_D = +1.84^0$; $[\alpha]_D = +36.8^0$.

Ähnlich wie Benzylamin verhalten sich auch andere Basen. Für alle obigen Proben wurde genau die gleiche Menge Base genommen und ausserdem wurde noch nachgewiesen, dass ein Überschuss derselben ohne wesentlichen Einfluss auf die Grösse der Drehung ist.

Aus den erhaltenen Angaben ist leicht ersichtlich, dass die in Alkohol fast inaktive Säure (IV) als Salz am stärksten nach rechts dreht.

Die chemische Zusammensetzung wurde durch die folgenden Analysenresultate ermittelt:

Portion II.

0.1310 gr Substanz gaben 0.3303 gr CO_2 und 0.0737 gr H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_4N$:	Gefunden
C 69.00 %	68.76 %
H 6.07 „	6.25 „

Portion III.

I 0.1404 gr Substanz gaben 0.3584 gr CO_2 und 0.0818 gr H_2O.
II 0.1370 gr Substanz gaben 0.3469 gr CO_2 und 0.0760 gr H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_4N$:	Gefunden: I	II
C 69.00 %	69.61 %	69.07 %
H 6.07 „	6.47 „	6.15 „

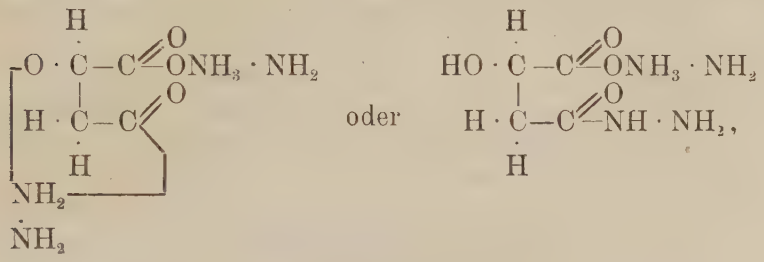
Das eine Isomere ist, wie erwähnt, gewiss als Dibenzylmalaminsäure anzusehen, über die Natur des oder der anderen lässt sich noch nichts sagen. Leider fehlte es an Material, um die Versuche mit grösseren Mengen zu wiederholen. Doch hoffe ich, über diesen Gegenstand bald nähere Angaben machen zu können.

Methylbenzylamin reagiert auf l-Brombernsteinsäure dem Dibenzylamin analog.

c) Über die Einwirkung von Hydrazin und Phenylhydrazin auf die Halogenbernsteinsäuren.

Diese Basen reagieren mit l-Brombernsteinsäure zum Teil in anderer Weise, als NH_3 und die oben besprochenen Amine. Mit Hydrazin erhält man eine wohlcharakterisierte

Verbindung von neutraler Reaktion. Sie ist stark rechtsdrehend und liefert nach der Verseifung mit Alkalien oder verdünnten Säuren d-Äpfelsäure. Die Verbrennung ergab Resultate, welche auf hydrazinaminobernsteinsaures Hydrazin oder hydrazinmalaminsaures Hydrazin,



stimmen.

0.0989 gr Substanz gaben 0.0969 gr CO_2 und 0.0563 gr H_2O.

Berechnet auf $C_4H_{12}O_4N_2$:	Gefunden:
C 26.67 %	26.72 %
H 6.67 %	6.32 %.

Bisher sind alle Versuche, welche zu näheren Aufschlüssen über die Konstitution dieser Verbindung führen sollten, erfolglos geblieben. Sie ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Das Drehungsvermögen in Wasser beträgt, wenn

c = 5 und l = 2 ist:
$\alpha_D = +3.483^0$ (im Mittel); $[\alpha]_D = +34.83^0$.
c = 2.5 und l = 2:
$\alpha_D = +1.742^0$; $[\alpha]_D = 34.84^0$.

Phenylhydrazin (3 Mol.) hingegen wirkt auf l-Brombernsteinsäure (1 Mol.) in vollkommen anderer Weise ein; als hauptsächlichstes Produkt konnte hier in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur das Äpfelsäurediphenylhydrazid erhalten werden, welches identisch ist mit dem Produkt, das ich zum Vergleich aus Äpfelsäureester und Phenylhydrazin herstellte. Es ist in den gewöhnlichen Solventien in der Kälte sehr schwer löslich; in grösserer Menge löst es sich in heissem Methyl- oder Äthylalkohol und fällt beim Erkalten in glänzenden Blättchen wieder aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 214°, für das

Produkt aus Äpfelsäureester bei 214—215°. Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

0.1175 gr Substanz gaben 0.2636 gr CO_2 und 0.0622 gr H_2O.
0.1196 gr Substanz gaben 18,7 ccm N bei t = 15° und b = 758 m/m.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_3N_4$:	Gefunden: I	II
C 61.14 %	61.13 %	—
H 5.73 „	5.88 „	—
N 17.83 „	—	18.26 %.

Die Verbindung entspricht also der Formel

$$
\begin{array}{c}
\mathrm{H} \\
\mathrm{HO \cdot \overset{|}{C} - CONH - NHC_6H_5} \\
| \\
\mathrm{H \cdot \underset{|}{C} - CONH - NHC_6H_5,} \\
\mathrm{H}
\end{array}
$$

welche ihr unter allem Vorbehalt zugesprochen wird.

Die Löslichkeit der Phenylhydrazide beiden Ursprungs in absolutem Alkohol bei 18° ist gleich.

1. Verbindung aus 1-Brombernsteinsäure:
   100 ccm Alkohol lösen 0.0052 gr bei 18°.
2. Verbindung aus 1-Äpfelsäureester:
   100 ccm Alkohol lösen 0.0070 gr bei 18°.

Ferner scheint mit ihnen das Äpfelsäurediphenylhydrazid, welches Bülow[1]) durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Äpfelsäure gewann und das den Schmelzpunkt 213° besitzt, identisch zu sein.

Die in vorliegendem Abschnitt gewonnenen Resultate lassen sich folgendermassen kurz zusammenfassen:

1. Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Amine reagieren in ähnlicher Weise auf Halogenbernsteinsäuren.

2. Hierbei entstehen unter gewöhnlichen Reaktionsbedingungen in anomaler Reaktion der Hauptmenge nach säureamidartige Produkte (Malaminsäuren) und nicht, wie vermutet werden konnte, Asparaginsäure und deren Homologen.

---

1) Lieb. Ann. 236. 195.

3. Mit Dibenzylamin oder Methylbenzylamin entstehen isomere Verbindungen von charakteristischem Drehungsvermögen.

4. Phenylhadrazin giebt mit l-Brombernsteinsäure der Hauptmenge nach eine Verbindung, welche mit dem sogenannten Äpfelsäurediphenylhydrazid identisch ist.

5. Es muss angenommen werden, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Halogenbernsteinsäure dasjenige Karboxyl an der Reaktion beteiligt ist, welches vom asymmetrischen Kohlenstoffatom entfernt steht.

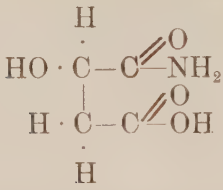
6. Die freie Karboxylgruppe der β-Malaminsäuren ist sehr reaktionsfähig, sowohl beim Erhitzen in trockenem Zustande, als auch in wässriger Lösung.

7. Aus dem Diazosuccinaminsäureäther von Curtius und Koch lässt sich die i-β-Malaminsäure darstellen.

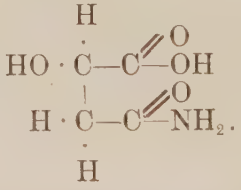
III. Über die Konstitution der Verbindungen aus Halogenbernsteinsäuren und Ammoniak.

Zur weiteren Aufklärung der Konstitution dieser amidartigen Säuren wurde die Herstellung von Malaminsäuren auf anderem Wege versucht, um die Beziehungen studieren zu können, welche zwischen beiden Gruppen von Verbindungen obwalten. Von vornherein war vorauszusehen, dass ausser den optisch isomeren Malaminsäuren auch noch strukturisomere existieren müssen von den Formeln:

I

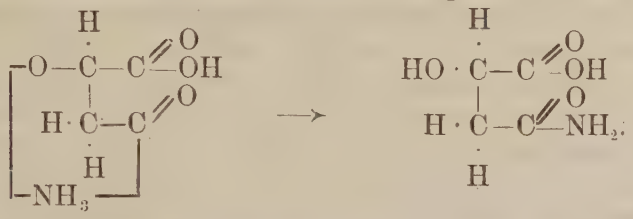


II



Im Verlauf der Untersuchung gelang es, beide Arten von Verbindungen oder deren Derivate darzustellen und zu charakterisieren. Dabei ergab sich das überraschende Resultat, dass die Säuren vom Schema II mit den Verbindungen aus Halogenbernsteinsäuren identisch sind, dass ihnen also dieselbe Strukturformel zukommt, wie den letzteren. Man muss hierbei annehmen, dass Verbindungen von dem Ringtypus, wie er bei den Pyridinaminobernsteinsäuren zum Ausdruck gelangt, unbeständig sind, und, wenn sie intermediär bei der Ein-

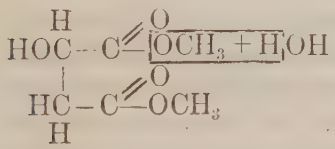
wirkung von NH_3 auf Halogenbernsteinsäuren entstehen sollten, in β-Malaminsäuren sich umlagern:



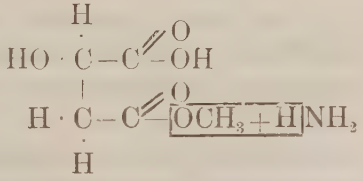
Malaminsäuren müssen direkt beim Behandeln des sauren Äpfelsäureesters mit alkoholischem Ammoniak entstehen. Dieser ist jedoch schwierig zu gewinnen; Versuche, ihn nach Demondésir[1]) als Nebenprodukt bei der Herstellung von Äpfelsäuredimethyl- oder Diäthylester zu erhalten, schlugen gänzlich fehl. Ebenso wenig gelang es, ihn aus Äpfelsäure und absolutem Methylalkohol durch Kochen herzustellen. Ein saures Silbersalz war auch nicht darstellbar, um daraus mit Jodalkyl den gewünschten Ester zu erhalten. Auf das saure Kaliumsalz hingegen wirken Methyl- und Äthyljodid weder beim Kochen in ätherischer Lösung, noch beim Erhitzen im Druckrohr bei 110—120° in Benzol ein; überdies zersetzt sich das saure Kaliummalat schon bei Temperaturen über 100° nach den Angaben von Schneider[2]), was ich auch bestätigen kann.

Dagegen lieferte, wie weiterhin gezeigt werden soll, die partielle Verseifung des Dimethylesters mit Kaliumhydrat ein besseres Resultat. Hierbei wird bei der Verwendung von 1 Molekel KOH auf 1 Molekel Ester vorzüglich das dem asymmetrischen Kohlenstoffatom benachbarte Karboxyl in Mitleidenschaft gezogen, so dass wir für die successive Einwirkung von KOH und Ammoniak auf den Ester folgende Schemata erhalten:

I



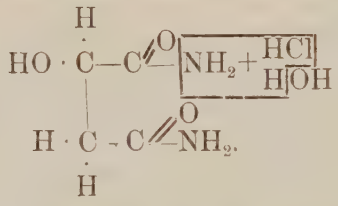
II



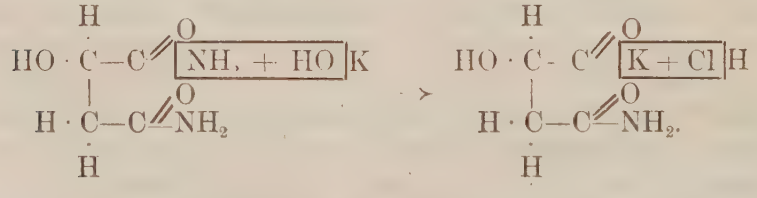
[1]) C. r. 33 (1851). 227 u. ff; Lieb. Ann. 80. 302.

[2]) Lieb. Ann. 207; 266.

Die Ausbeute war gering und das Produkt schwer zu reinigen (s. p. 49). Ein sehr günstiges Resultat wurde bei der partiellen Verseifung des Äpfelsäurediamids mit Salzsäure oder besser Kaliumhydrat erhalten (1 Molekel HCl oder KOH auf 1 Molekel Amid). Auch hier wird zunächst die Amidogruppe angegriffen, welche an dem der Hydroxylgruppe benachbarten Karbonyl sitzt. Bei der Verwendung von Salzsäure entsteht direkt die mit der Säure aus Halogenbernsteinsäuren identische Malaminsäure, welche als verhältnismässig schwer lösliche Verbindung auskrystallisiert. Da das Äpfelsäurediamid, wie noch gezeigt werden soll, mit dem Amid der Säure aus Halogenbernsteinsäure identisch ist, ihm also die Formel der letzteren Verbindung zuzuschreiben ist, so bekommen wir für die Einwirkung der HCl folgendes Schema:



Lässt man Kaliumhydrat einwirken, so entweicht Ammoniak und es entsteht zunächst das sehr leicht lösliche Kaliumsalz der Aminosäure; diese krystallisiert alsdann auf Zusatz der erforderlichen Menge einer starken Mineralsäure aus:



Von den mehrfachen Versuchen seien folgende herausgegriffen, welche in qualitativer und quantitativer Hinsicht die besten Resultate ergaben. Es darf dabei nicht unerwähnt gelassen werden, dass die Versuche mit grösseren Mengen Ausgangsmaterial vorzunehmen sind, da bei Verwendung von kleinen Quantitäten das resultierende Produkt nur schwierig rein zu erhalten ist.

1. Verseifung des Diamids der Äpfelsäure mit Salzsäure.

28 gr reines, aus l-Äpfelsäuredimethylester und alkoholischem Ammoniak dargestelltes Diamid wurden in Wasser gelöst und mit 8 gr HCl in ca. 2fach normaler Lösung längere Zeit in verschlossenem Gefäss auf 40—50° erhitzt. Hierauf wurde die klare Flüssigkeit in eine Krystallisationsschale gegossen und an einen staubfreien Ort zum Eindunsten gestellt. Allmählich schied sich die Säure in sehr schönen, wohlausgebildeten Krystallen aus. Von den erhaltenen vier Fraktionen repräsentieren die zwei mittleren die reine l-β-Malaminsäure. Sie bilden die Hauptmenge des erhaltenen Produkts, im ganzen 10,5 gr oder 38 % der Theorie, während die beiden anderen Fraktionen zusammen nur einige Gramm betrugen und aus der nicht ganz reinen Säure bestanden. Die verhältnissmässig geringe Ausbeute erklärt sich aus der auf S. 25 und 26 erörterten Unbeständigkeit der β-Malaminsäuren beim Erhitzen in wässriger Lösung.

II. Fraktion. Ausbeute 5 gr; die sehr schön ausgebildeten Krystalle sind entweder eine rhombische oder monokline Combination, was ohne genauere Untersuchungen nicht festzustellen ist. Der Schmelzpunkt beträgt 148—149°. 0,2 gr der Verbindung, mit ca. $^1/_{10}$ n $Ba(OH)_2$ titriert, verbrauchen 15.80 ccm statt 15.82 ccm, wenn das Molekulargewicht zu 133 angenommen wird ($C_4H_7O_4N$). Der Titer der Alkalilösung war folgender: 10 ccm $^1/_{10}$ HCl verbrauchen 10.52 ccm $Ba(OH)_2$ mit Phenolphtalein als Indikator. Das optische Drehungsvermögen betrug in Wasser für

c = 5 und l = 2:

$\alpha_D = -0.836°$ (Mittel); $[\alpha]_D = -8.36°$;

c = 3 und l = 2:

$\alpha_D = -0.582°$ (Mittel); $[\alpha]_D = -9.70$.

Eine Löslichkeitsbestimmung in Wasser bei 17,6° ergab, dass 100 Teile der Flüssigkeit 7.39 Teile Säure enthalten (5 ccm der gesättigten Lösung verbrauchen 29.22 ccm obiger Barytlösung).

III. Fraktion. Ausbeute 5.5 gr; kleine Kryställchen. Der Schmelzpunkt betrug 148°. 0,2 gr der Verbindung erforderten 15.85 ccm obiger Barytlösung statt 15.82 ccm.

Das optische Drehungsvermögen in wässriger Lösung betrug für

$c = 5$ und $l = 2$:

$\alpha_D = -0.833^0$; $[\alpha]_D = -8.33^0$;

$c = 3$ und $l = 2$:

$\alpha_D = -0.585^0$; $[\alpha]_D = -9.75^0$.

Löslichkeit in Wasser bei 17.6°: 100 Teile Wasser lösen 7.36 Teile Säure (5 ccm der gesättigten Lösung verbrauchen 29.11 ccm Barythydrat).

2. Verseifung des Äpfelsäurediamids mit Kaliumhydrat.

Bei folgendem Versuch wurden die besten Resultate erzielt: 22 gr Äpfelsäurediamid, aus dem Diäthylester und alkoholischem Ammoniak gewonnen, erhitzte man mit 9.5 gr KOH in wässriger Lösung 3–4 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflusskühler. Hierauf wurde die Flüssigkeit zum grossen Teil verdampft und nach dem Abkühlen mit 6.3 gr Salzsäure zur Zerlegung des gebildeten Kaliumsalzes versetzt. Beim allmählichen Verdunsten schied sich auch hier die Malaminsäure in wohlausgebildeten Krystallen aus. Die zwei mittleren Fraktionen gaben zusammen 13.2 gr, also ca. 60 Proz. der Theorie. Bei der Untersuchung wurde sie als reines Äpfelsäuremonamid indentificiert. Die übrigen Fraktionen enthielten auch 2.9 gr fast reine Säure, so dass die Gesammtausbeute fast 75 % beträgt. Dieses gute Resultat steht im Zusammenhang mit der auf S. 25 erörterten Beständigkeit der β-malaminsauren Salze beim Erhitzen in wässriger Lösung.

II. Fraktion. Ausbeute 6.8 gr. Schöne, grosse Krystalle, die eine monokline Combination von $\infty P.OP.P$ repräsentieren. Der Schmelzpunkt beträgt 147.5—148° 0.2 gr der Säure erforderten bei der Titration mit Barythydrat 15.89 ccm desselben, während die Theorie 15.82 ccm für das Molekulargewicht 133 verlangt. Das Drehungsvermögen in Wasser beträgt für

$c = 5$ und $l = 2$:

$\alpha_D = -0.832^0$; $[\alpha]_D = -8.32^0$;

$c = 3$ und $l = 2$:

$\alpha_D = -0.593$; $[\alpha]_D = -9.88^0$.

100 Teile Wasser lösen bei 17,6° 7.36 Teile der Verbindung (5 ccm gesättigte Lösung verbrauchen 29.12 ccm $Ba(OH)_2$).

D_4^{18} vac = 1.575.

III. Fraktion. Die Ausbeute betrug 6.4 gr. Die Krystalle sind im Habitus identisch mit denen aus Fraktion 2. Der Schmelzpunkt liegt bei 148°. 0.2 gr Säure erforderten bei der Titration 15.98 ccm statt 15.82 ccm $Ba(OH)_2$. Das Drehungsvermögen in Wasser betrug für

c = 5 und l = 2:

$\alpha_D = -0.837°$; $[\alpha]_D = -8.37°$;

c = 3 und l = 2:

$\alpha_D = -0.594°$; $[\alpha]_D = -9.90°$.

100 gr Wasser lösen bei 17.6° 7.39 gr der Verbindung (5 ccm der gesättigten Lösung erforderten 29.23 ccm $Ba(OH)_2$).

Die erste Fraktion ist in beiden obigen Fällen nicht ganz rein; sie zeigt wohl bei der Titration mit $Ba(OH)_2$ dasselbe Molekulargewicht (0.2 gr Säure verbrauchen 15.95 ccm der Base), jedoch sind Drehungsvermögen ($[\alpha]_D = -8.5°$ für c = 3) und Löslichkeit geringer, was neben dem niedrigeren Schmelzpunkt auf eine Beimengung des inaktiven Isomeren hindeutet.

Behufs endgiltiger Identifizierung der Malaminsäuren aus Äpfelsäurediamid, beziehungsweise Äpfelsäureester mit der Verbindung aus Halogenbernsteinsäure wurde noch die Leitfähigkeit der Säuren beiden Ursprungs ermittelt.*) Für die Bestimmung der Dissociationskonstanten wählte ich einerseits die Malaminsäure Frakt. II, die bei der Verseifung des Diamids mit HCl erhalten wurde, und andererseits die Verbindung, welche bei der Behandlung von l-Brombernsteinsäure mit Ammoniak resultiert.

Benutzt man die gewöhnlichen Bezeichnungen:

v = Verdünnung in Litern, bezogen auf das Grammmolekulargewicht;

μ = Molekulare Leitfähigkeit bezogen auf v in ccm und S.-E.;

---

*) Herrn Ingenieur-Chemiker Paul Dauge, der mir bei diesen Versuchen half, spreche ich meinen herzlichen Dank aus.

$m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ = prozentuale Dissociation;

$k = \frac{m^2}{(1-m)_v}$; v in Litern;

Thermostat = 25°;

so erhält man für die

Malaminsäure aus Apfelsäurediamid:

v	μ	100 m	100 k
32	32.48	9.124	0.0286
64	44.79	12.58	283
128	61.30	17.22	280
256	83.25	23.39	279
512	111.4	31.29	278
1024	146.0	41.01	278

$\mu_\infty = 356$

$k = 0.0286.$

Malaminsäure aus l-Brombernsteinsäure:

v	μ	100 m	100 k
32	32.45	9.115	0.0286
64	44.84	12.60	284
128	61.24	17.20	279
256	83.22	23.38	279
512	111.4	31.29	278
1024	146.2	41.05	279

$\mu_\infty = 356$

$k = 0.0286.$

Aus allen obigen Untersuchungen ergiebt sich mit Sicherheit, dass die Malaminsäuren aus Halogenbernsteinsäuren identisch sind mit den Malaminsäuren aus Äpfelsäurediamid, beziehungsweise Äpfelsäureester. Behufs bequemeren Vergleichs sind alle bezüglichen Daten auf folgender Tabelle zusammengestellt. Auf derselben bedeutet I die 2. Fraktion der mittels Salzsäure aus dem Diamid der l-Äpfelsäure gebildeten Malaminsäure, II die entsprechende 3. Fraktion. Mit III ist die 2. Fraktion der durch Verseifen mit Kaliumhydrat aus dem l-Äpfelsäurediamid gewonnenen Säure bezeichnet und mit IV die korrespondierende 3. Fraktion. Unter V endlich

befinden sich die Daten für die d-Malaminsäure aus l-Brombernsteinsäure; sie wurden parallel mit denen der oben genannten Säuren bestimmt.

Tabelle IV.

	I	II	III	IV	V
Schmelzpunkte der Verbindungen. . .	148—149°	148°	147.5—148°	148°	148°
Bestimmung des Molkulargewichts durch Titration m. $Ba(OH)_2$; 0.2 gr erfordern . .	15.80	15.85 ccm	15.89 ccm	15.98 ccm	15.90 ccm
Das optische Drehvermögen beträgt für c = 5, l = 2 $[\alpha]_D$	− 8.36°	− 8.33°	− 8.32°	− 8.37°	—
für c = 3, l = 2 $[\alpha]_D$	− 9.70°	− 9.75°	− 9.88°	− 9.90°	− 9.67°
Die Löslichkeit in Wasser. 100 Teile Wasser lösen bei 17.6° C. Säure . .	7.39 T.	7.36 T.	7.36 T.	7.39 T.	7.38 T.
Die krystallographische Charakteristik ergab.	—	—	Monokline Combination von ∞P.OP.P.	Dasselbe	Dasselbe doch ohne P
Die Dichten bei 18° und auf den luftleeren Raum bezogen	—	—	1.575	—	1.577
Die Dissociationskonstante 100 k . .	—	0.0286	—	—	0.0286

Wie zu Eingang dieses Abschnitts erwähnt, kann man auch zu den Malaminsäuren gelangen, indem man den Äpfelsäuredimethyl- oder Diäthylester mit Kaliumhydrat partiell verseift und das erhaltene Produkt hernach amidiert:

10 gr Äpfelsäuredimethylester wurden mit 3.5 gr KOH (1 Molkel auf 1 Molekel) auf dem Wasserbad in wässriger Lösung bis zur schwach sauren Reaktion gekocht. Hierauf fügte ich nach dem Erkalten Salzsäure in einer dem Alkali

äquivalenten Menge hinzu und verdampfte im Exsiccator zur Trockene. Der in Äther lösliche Teil wurde alsdann mit alkoholischem Ammoniak behandelt und die ausgeschiedenen Krystalle von β-malaminsaurem Ammon mit HCl versetzt. Die erhaltene freie Säure schmilzt bei 146—147° und hat bei c = 3 ein $[\alpha]_D = -9.2°$. Das Produkt ist also mit der β-Malaminsäure identisch. Es ist infolgedessen erwiesen, dass bei partieller Verseifung des Äpfelsäureesters zuerst die der Hydroxylgruppe nähere Carboxylgruppe angegriffen wird, ähnlich wie bei dem Diamid.

Der Äpfelsäureester, welcher als Ausgangsprodukt für alle obigen Einwirkungen diente, wurde nach der gewöhnlichen Methode mittels Salzsäuregas gewonnen, hierbei aber auch die von Anschütz und Pictet[1]) gemachte Beobachtung behufs besserer Ausbeute verwertet.

Die gleichen Resultate, wie oben, wurden auch erhalten, als man vom Äpfelsäureester ausging, der über das Silbersalz mittels Jodalkyl hergestellt war.

Zur weiteren Aufklärung der Konstitution der beschriebenen Malaminsäuren wurde, wie eingangs angeführt (vergl. p. 12), die freie Hydroxylgruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom durch Uranylnitrat und Ammoniak konstatiert. Benutzt wurden zu dem Behufe Lösungen von gleicher Konzentration, wie sie P. Walden (l. c.) zu seinen Untersuchungen verwandte. Die Ammoniakflüssigkeit war $^2/_1$ n. 0.130 gr der Säure + 1 ccm NH_3 + $1^1/_2$ ccm Uranylnitrat geben $[\alpha]_D = -403.8°$, da l = 2, c = 0.65 und $\alpha_D = -5.25°$ ist. Es findet also eine starke Erhöhung des Drehungsvermögens statt, da $[\alpha]_D$ für das reine β-malaminsaure Ammon nur 30—31° beträgt (cf. p. 25).

In den Säuren, welche aus Halogenbernsteinsäuren und Pyridin darstellbar sind, den Pyridinaminobernsteinsäuren, kann hingegen kein freies Hydroxyl am asymmetrischen Kohlenstoffatom durch Uranylnitrat konstatiert werden: 0.19 gr Rechtssäure + $^1/_2$ ccm NH_3 + 2 ccm Uranylnitrat geben ein $[\alpha]_D = +23.1°$, da l = 2, c = 0.95 und $\alpha_D = +\cdot 0.44°$

[1]) Berl. Ber. 13. 1175 u. ff.

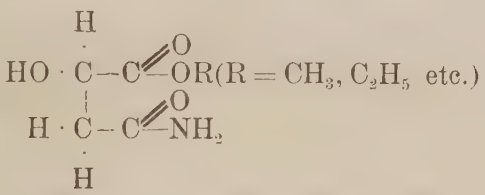
ist. Ohne Uranylnitrat erhält man bei denselben Proportionen einen ganz ähnlichen Wert (vergl. auch p. 33).

Zur endgiltigen Festlegung der Strukturformel der β-Malaminsäure war es von Wichtigkeit, ihr Molekulargewicht zu kennen. Zu dem Behufe wurde die Leitfähigkeitszunahme[1]) des neutralen Natriumsalzes der Säure bestimmt. Diese Zunahme beträgt

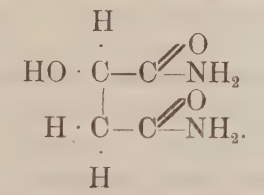
$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 76.54 - 67.12 = 9.42.$$

Die Säure ist also einbasisch und es ist somit das kleinstmögliche Molekulargewicht (133) anzunehmen.

Über die Diamide der Äpfelsäure. Ist, wie oben dargelegt, die aus Äpfelsäurediamid durch Verseifen mit Alkali oder Säure gewonnene Verbindung als Malaminsäure zu bezeichnen, so kann mit Recht erwartet werden, dass die aus Halogenbernsteinsäuren durch Einwirkung von Ammoniak resultierenden Säuren ihrerseits Amide geben müssen, welche mit dem Äpfelsäurediamid aus Äpfelsäureester identisch sind. In der That ist es gelungen aus den Silbersalzen der genannten Verbindungen mit Jodmethyl krystallisierbare Ester zu gewinnen, denen die Formel



zukommt. Diese geben dann, mit alkoholischem NH_3 behandelt, Amide, welche in allen Beziehungen mit den Diamiden aus Äpfelsäureester identisch sind, wodurch also die Konstitution der letzteren klargelegt wird:



[1]) Ostwald, Ztschrift. f. ph. Ch., 1. 74. 97. (1887); daselbst 2. 840, 901.
[1]) Walden, ib. 2. 49.

d-β-Malaminsäuremethylester aus l-Brombernsteinsäure.

Nach einigen Vorversuchen mit günstigem Resultat wurden 22 gr d-β-malaminsaures Ammon (aus l-Brombernsteinsäure und NH_3) auf die p. 18 angegebene Weise in das Silbersalz verwandelt und dieses nach sorgfältigem Trocknen mit Jodmethyl (ca. $1^1/_2$ fache der theoretisch erforderlichen Menge) in ätherischer Lösung am Rückflusskühler bis zur vollständigen Umsetzung erhitzt. Alsdann destilliert man den Äther und das überschüssige Jodmethyl ab und zieht den Rückstand mit heissem Methylalkohol aus. Hierbei löst sich nur der Ester. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt eine syrupöse Masse nach, welche allmählich zu einem blättrig-krystallinischen Produkt erstarrt. Die erhaltenen Krystalle werden durch Absaugen und Nachwaschen mit etwas Alkohol und viel Äther gereinigt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt ca. 70 Proz der Theorie. Zur weiteren Reinigung wurde der Ester 4—5 mal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt betrug 75—76°. Die Analyse ergab die folgenden Resultate:

I. 0.2110 gr Substanz gaben 0.3215 gr CO_2 und 0.1310 gr H_2O.
II. 0.1200 gr Substanz gaben 0.1805 gr CO_2 und 0.0675 gr H_2O.

Berechnet für $C_5H_9O_4N$:	Gefunden: I	II
C 40.81 %	41.56 %	41.03 %
H 6.12 „	6.90 „	6.25 „

Zur Bestimmung des Drehvermögens wurde 1 gr des Esters in absolutem CH_3OH gelöst und auf 20 ccm aufgefüllt; es ist also für

$$c = 5 \text{ und } l = 2:$$
$$\alpha_D = +1.27°;\ [\alpha]_D = +12.7°.$$

d-Äpfelsäurediamid aus d-β-Malaminsäuremethylester.

6 gr des in beschriebener Weise erhaltenen Esters werden in absolutem Methylalkohol gelöst, mit 40 ccm alkoholischen Ammoniaks (ca. 13—15 %ig) versetzt und in der Kälte stehen gelassen. Allmählich bilden sich halbkugelförmige Krystallaggregate, später auch kleine

Kryställchen, im ganzen 4.2 gr oder 77 % der Theorie. Dieses Produkt wurde durch Umkrystallisieren unter Zugabe von etwas alkohol. NH_3 gereinigt. Ein zu häufiges Umkrystallisieren und längeres Erhitzen ist zu vermeiden (Analyse 2), weil hierbei eine eigentümliche Zerlegung eintritt, ähnlich derjenigen auf p. 26. Der Schmelzpunkt liegt bei 156—157°.

I. 0.1332 gr Substanz gaben 0.1800 gr CO_2 und 0.0736 gr H_2O.
II. 0.1240 gr Substanz gaben 0.1698 gr CO_2 und 0.0676 gr H_2O.

Berechnet für $C_4O_3H_5N_3$:	Gefunden	
	I	II
C 36.36 %	36.85 %	37.34 %
H 6.06 „	6.13 „	6.05 „

Das Drehvermögen in Wasser beträgt für
$c = 5$ und $l = 2$:
$\alpha_D = +3.79°$; $[\alpha]_D = +37.9°$.

l-β-Malaminsäuremethylester aus d-Chlorbernsteinsäure.

Er wurde aus dem Silbersalz der l-β-Malaminsäure und Jodmethyl hergestellt, wie bei dem Rechtsantipoden beschrieben worden; die Ausbeute war geringer als dort. Der Schmelzpunkt ist ebenfalls 75—76°. Das Drehungsvermögen beträgt in absolutem Methylalkohol für
$c = 5$ und $l = 2$:
$\alpha_D = -1.25°$; $[\alpha]_D = -12.5°$.

Eine Kontrolle der Zusammensetzung wurde nach diesen Daten als überflüssig erachtet.

l-Äpfelsäurediamid aus l-β-Malaminsäuremethylester.

Der Ester wurde, wie beschrieben, mit alkoholischem Ammoniak bearbeitet. Die ausfallenden Krystallaggregate reinigt man am besten in der beschriebenen Weise durch einmaliges Lösen in viel warmem CH_3OH und Durchleiten von Ammoniak. Das derart erhaltene Produkt zeigt einen Schmelzpunkt von 156—157°, während das Drehungsvermögen für
$c = 5$ und $l = 2$:
$\alpha_D = -3.79°$ und $[\alpha]_D = -37.9°$ beträgt.

i-β-Malaminsäureester aus i-Brombernsteinsäure.

Die i-β-Malaminsäure liefert analog den optisch aktiven Isomeren einen Methylester, der sich jedoch von den aktiven Estern in seinen physikalischen Eigenschaften ungleich schärfer unterscheidet, als die bezüglichen freien Säuren. Er ist in kaltem Methylalkohol schwer löslich. Extrahiert man das Reaktionsprodukt von i-β-malaminsaurem Silber und Jodmethyl mit heissem CH_3OH, so fällt der Ester beim Erkalten aus dieser Lösung in schönen, wohlausgebildeten Krystallen aus. Dieselben schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus CH_3OH bei 113°. Aus 10 gr Säure erhielt man 6.5 gr reinen Ester oder ca. 60 % der Theorie. Charakteristisch ist der Umstand, dass der β-Malaminsäureester gegen Verseifungsmittel bedeutend beständiger ist als die Säure. So entwickelt er beim Erhitzen mit verdünntem $Ba(OH)_2$ kein Ammoniak, während die Säure sich hierbei vollständig zerlegt. Nur durch Kochen mit konz. Kaliumhydrat wird schnelle Verseifung erzielt. Dies bedeutet eine vollkommene Verschiebung der chemischen Natur der Molekel.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1434 gr Substanz gaben 0.2163 gr CO_2 und 0.0792 gr H_2O.

Berechnet für $C_5H_9O_4N$	Gefunden:
Prozente:	
C 40.81	41.14
H 6.12	6.14.

i-Äpfelsäurediamid aus i-β-Malaminsäuremethylester.

Die Verbindung wird in beschriebener Weise aus dem Ester hergestellt und durch Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol, dem etwas alkohol. Ammoniak zugesetzt ist, gereinigt. Sie hat den Schmelzpunkt 163–164°. Die Verbrennung ergab das erwartete Resultat.

0.1470 gr Substanz gaben 0.1973 gr CO_2 und 0.0816 gr H_2O.

Berechnet für $C_4H_8O_3N_2$:	Gefunden:
C 36.36 %	36.61 %
H 6.06 „	6.17 „

Die aktiven β-Malaminsäureamide zeigen dieselben Eigenschaften, wie ein aus l-Äpfelsäureester und Ammoniak

hergestelltes Diamid,[1]) das parallel untersucht wurde. Die betreffenden Angaben sind auf einer Tabelle zusammengestellt:

Tabelle V.

	Fp.	$[\alpha]_D$ für c = 5, l = 2, t = 18°; in H_2O.
1) Diamid aus l-Äpfelsäuredimethylester	156—157°	— 38.0°
2) d-β-Malaminsäureamid	156°	+ 37.9°
3) l-β- „ „	157°	— 37.9°
4) Diamid aus l-Acetyläpfelsäuredimethylester und NH_3	157°	— 38.06°

Bei der Herstellung des Diamids aus l-Acetyläpfelsäuredimethylester und alkoholischem Ammoniak findet keine Umkehrung des optischen Drehungsvermögens statt.

Aus dem in diesem Abschnitt Dargelegten geht hervor:

1. Dass die aus Äpfelsäurediamid (aus Äpfelsäureester und NH_3) erhaltenen Verbindungen identisch sind mit den aus Halogenbernsteinsäuren darstellbaren Malaminsäuren und die Strukturformel von β-Malaminsäuren besitzen.

2. Im Äpfelsäureester oder Äpfelsäurediamid ist diejenige Alkyl- oder Amidogruppe leichter verseifbar, welche an dem Carbonyl sitzt, das dem asymmetrischen Kohlenstoffatom benachbart ist.

3. Das Äpfelsäurediamid aus Äpfelsäureester ist identisch mit dem Amid der Malaminsäuren, die aus Halogenbernsteinsäuren durch Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak entstehen.

4. In den β-Malaminsäureestern sitzt die Amidogruppe bedeutend fester, als in den freien Säuren.

5. Durch die in vorliegendem Abschnitt abgehandelten Verbindungen wird die Umwandlung optischer Antipoden mittels Ammoniak bei den Halogenbernsteinsäuren (Walden und Lutz, l. c.) bestätigt. Das ist insofern von Wichtigkeit,

[1]) Vergl. P. Walden, Zeitschrift f. phys. Ch. 17. 249.

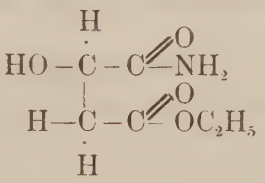
als die Äpfelsäuren ausserordentlich schwierig zu charakterisierende Verbindungen sind, während die beschriebenen Produkte leicht identifiziert werden können.

6. Man kann leicht zu den dem l-Äpfelsäurediamid optisch isomeren Verbindungen gelangen, ohne von der schwer zugänglichen d-Äpfelsäure oder i-Äpfelsäure ausgehen zu müssen.

7. Das Molekulargewicht der β-Malaminsäuren jeglichen Ursprungs ist einfach und beträgt 133 (cf. p. 51).

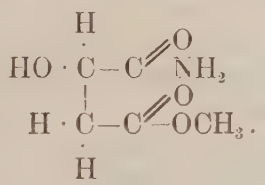
IV. Über die α-Malaminsäuren.

Wie für den Äpfelsäureester und das Äpfelsäurediamid dargethan, reagiert diejenige Carboxylgruppe, welche an dem asymmetrischen Kohlenstoff sitzt, leichter, als die entferntere Carboxylgruppe. Es konnte deshalb erwartet werden, dass der Malaminsäureester, den Pasteur[1]) aus Äpfelsäurediäthylester und trockenem Ammoniak gewann, strukturisomer mit dem β-Malaminsäureester ist und die Formel



besitzt. Da für die β-Malaminsäuren (aus Halogenbernsteinsäuren) nur Methylester hergestellt worden sind, so war es selbstverständlich, dass zunächst, des besseren Vergleichs wegen, nach der Methode von Pasteur mit dem Äpfelsäuredimethylester gearbeitet wurde.

l-α-Malaminsäuremethylester.



[1]) Ann. de ch. et de phys. 38 (3) u. 457; Jahresb. d. Ch. 1853 411.

Es ist nicht ganz leicht, die Reaktion für den Methylester im gewünschten Sinn zu leiten. Wird zu lange Ammoniak zugeführt, so entsteht der Hauptmenge nach das Diamid, und nur aus der Mutterlauge sind geringe Mengen der gesuchten Verbindung zu erhalten; leitet man zu wenig Ammoniak in den Ester, so findet gar keine Krystallausscheidung statt, oder es erscheinen in der dicken Flüssigkeit erst nach längerem Stehen an trockenem Ort kleine Blättchen in geringer Menge. Erst nach einigen Versuchen gelang es, befriedigende Resultate zu erzielen. Der Malaminsäuremethylester ist von dem oben p. 53 beschriebenen β-Malaminsäuremethylester vollkommen verschieden. Er schmilzt bei 66–67° (der andere bei 75–76°). Die Analyse ergab das folgende Resultat.

I. 0.1208 gr Substanz gaben 0.1798 gr CO_2 und 0.0690 gr H_2O.
II. 0.1516 gr Substanz gaben 0.2270 gr CO_2 und 0.0844 gr H_2O.

Berechnet für $C_5H_5O_4N$:		Gefunden: I	II
Prozente:	C 40.81	40.58	40.83
	H 6.12	6.34	6.18.

Das optische Drehungsvermögen beträgt
für c = 5 und l = 2:
$\alpha_D = -4.484°$ (Mittel); $[\alpha]_D = -48.48°$.
Der β-Malaminsäuremethylester hat
$[\alpha]_D = -12.5°$ bezw. $+12.7°$.

Die Verbindung entwickelt beim Erhitzen mit Alkalien Ammoniak; sie ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

l-α-Malaminsäureäthylester.

Die Verbindung wurde von Pasteur hergestellt, jedoch nicht näher charakterisiert. Sie bildet sich bedeutend leichter und krystallisiert besser als der Methylester. Krystallisiert man sie aus Alkohol um, so erhält man Nadeln vom Schmelzpunkt 102–103°. Das optische Drehungsvermögen in absolutem Methylalkohol beträgt
für c = 5 und l = 2:
$\alpha_D = -4.20°$ (Mittel); $[\alpha]_D = -42.0°$;
für c = 2.5 und l = 2:
$\alpha_D = -2.19°$; $[\alpha]_D = -43.8°$.

Die Analyse ergab erst nach sorgfältiger Reinigung durch Umkrystallisieren befriedigende Resultate.

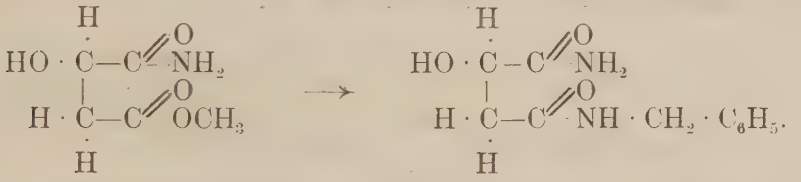
I. 0.1341 gr Substanz gaben 0.2160 gr CO_2 und 0.0820 gr H_2O.
II. 0.1700 gr Substanz gaben 0.2770 gr CO_2 und 0.1056 gr H_2O.

Berechnet für $C_6H_{11}O_4N$:	Gefunden: I	II
C 44.72 %	43.92 %	44.44 %
H 6.83 „	6.79 „	6.90 „

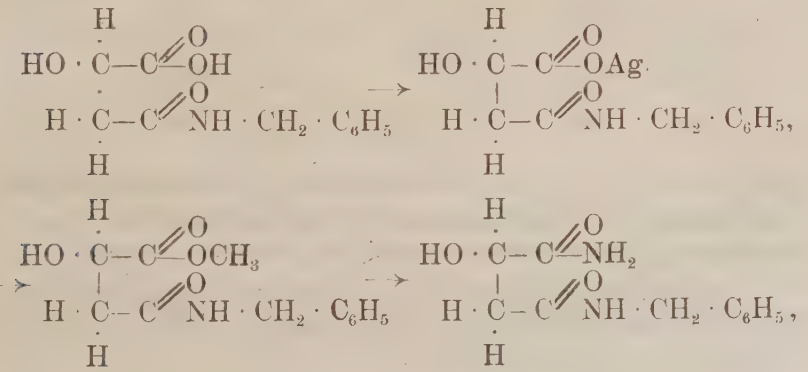
Um zu beweisen, dass dem Malaminsäureester aus Äpfelsäureester und NH_3 ein Formelbild zugesprochen wurde, welches seinen Reaktionen und seinem Verhalten am besten entspricht, waren folgende Gesichtspunkte und Versuche massgebend:

1. Der Malaminsäureester aus β-Malaminsäure und der Malaminsäureester aus Äpfelsäuredialkylester und NH_3 liefern, amidiert, dasselbe Diamid (vergl. Tab. V, p. 55).

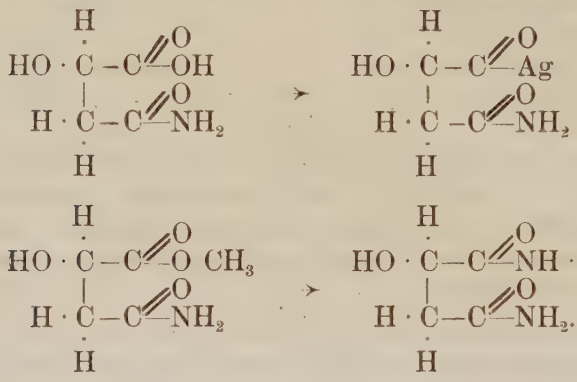
2. Lässt man auf den Malaminsäureester aus Äpfelsäureester etwas mehr als eine Molekel Benzylamin einwirken, so erhält man ein Diamid mit gemischten Radikalen:



Diese Verbindung ist identisch mit der aus β-Benzylmalaminsäureester und alkoholischem Ammoniak hergestellten Verbindung:

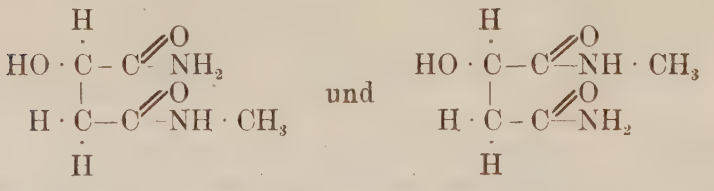


dagegen aber strukturisomer mit dem gemischten Amid, welches aus β-Malaminsäure über das Silbersalz und den Methylester mit Benzylamin gewonnen wird und ebenfalls die Radikale $\prec NH_2$ und $\prec NHC_7H_7$ besitzt:

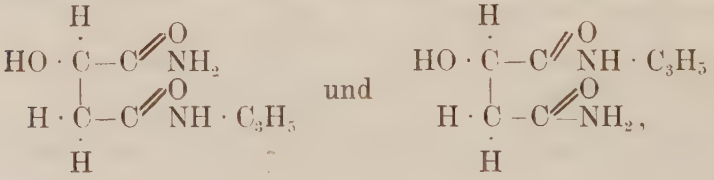


Es sei hier erwähnt, dass diese sämtlichen Versuche wiederholt und alle Konstanten mehrmals bestimmt wurden.

3) Es unterscheiden sich die gemischten Diamide mit den Radikalen $NH_2 \longrightarrow$ und $NHCH_3 \rightarrow$,



und mit den Gruppen $NH_2 \succ$ und $\prec NHCH_2 \cdot CH : CH_2$,



ganz bedeutend, je nachdem sie aus dem β-Malaminsäureester oder aus dem α-Malaminsäureester aus Äpfelsäureester durch Einwirkung der betreffenden Amine gewonnen wurden.

Da man zu den unter 2. aufgeführten Reaktionen des β-Benzylmalaminsäuremethylesters bedarf, so sei dessen Darstellung hier beschrieben.

d-β-Benzylmalaminsäuremethylester.

Diese Verbindung wurde in ähnlicher Weise aus der β-Benzylmalaminsäure hergestellt, wie der entsprechende Ester der β-Malaminsäure. Das sorgfältig getrocknete Silbersalz wird mit Jodmethyl in ätherischer Lösung 8 bis 10 Stunden gekocht. Die Umsetzung ist recht vollkommen und die Ausbeute eine gute. Nach Beendigung der Reaktion wird zur Trockene verdampft und der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten fällt der Ester in sehr schönen viereckigen Kryställchen aus und zeigt nach dem Umkrystallisieren einen konstanten Schmelzpunkt von 105°. Die Verbindung ist in Äther unlöslich, löslich in kaltem Alkohol, viel leichter hingegen in heissem Alkohol. Auch in heissem Wasser löst sich der Ester und fällt beim Erkalten wieder aus. Ausbeute 67—70% reiner Ester. Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergab befriedigende Resultate:

0.1056 gr Substanz gaben 0.2340 gr CO_2 und 0.0582 gr H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_4N$:	Gefunden:
C 60.76%	60.43%
H 6.32 „	6.12 „

Das optische Drehungsvermögen in absolutem Methylalkohol beträgt für

$c = 2.5$ und $l = 2$

$\alpha_D = +0.64°$ (Mittelwert); $[\alpha]_D = +12.8°$.

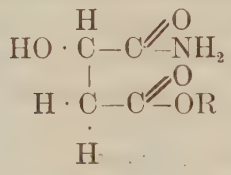
Es gelang nicht, den strukturisomeren Benzylmalaminsäureester durch Einwirkung von Benzylamin auf den Äpfelsäureester zu gewinnen. Ob nun auf 1 Molekel des letzteren 1 oder sogar ½ Molekel Benzylamin genommen wurde, immer resultierte der Hauptmenge nach das schwerlösliche Diamid, und aus dem nachbleibenden Syrup war kein einheitliches Produkt zu isolieren.

Die in diesem Abschnitt dargelegten Thatsachen kann man folgendermassen zusammenfassen:

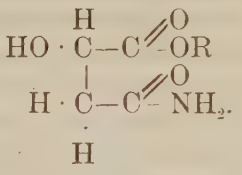
1) Ammoniak reagiert zuerst mit der dem asymmetrischen Kohlenstoffatom näher stehenden Carboxylgruppe im Äpfelsäureester. Dieses Verhalten steht in Einklang mit der S. 45 und 46 nachgewiesenen leichteren Angreifbarkeit der erwähnten Gruppe gegenüber dem zweiten < COOR.

2) Der Malaminsäureester (I) aus Äpfelsäureester und NH_3 ist dem β-Malaminsäureester (II) strukturisomer:

I



II

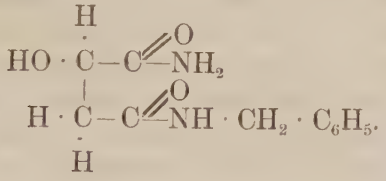


3) Man kann, ausgehend von diesen Verbindungen, leicht zu gemischten Diamiden gelangen.

V. Über gemischte Diamide der Äpfelsäuren.

Das Studium der gemischten Diamide wurde teils zum Zweck des Konstitutionsnachweises der Malaminsäureester vorgenommen, teils auch mit der Absicht, den Einfluss verschiedener Radikale auf das Drehungsvermögen zu studieren. Gemischte Amide sind, soweit dem Verfasser bekannt, nur für die Oxalsäure dargestellt, und zwar das symmetrische [1]) und das unsymmetrische [2]) Diäthyloxamid.

d-β-Benzymalaminsäureamid.



6.2 gr reiner d-β-Benzylmalaminsäureester wurden in Alkohol gelöst und mit alkoholischem Ammoniak in nicht zu grossem Überschuss versetzt. Stellt man die Flüssigkeit an einen warmen Ort, so ist die Reaktion nach einigen Wochen vollendet. Beim Konzentrieren fallen schöne Kryställchen aus, welche abgesaugt und mit etwas Alkohol und Äther gewaschen werden. Hierauf löst man sie aufs Neue in Alkohol und versetzt wiederum mit einer geringen Menge alkoholischen Ammoniaks, um die letzten Spuren des Esters zu amidieren (vergl. Verbrennung 1 u. 2). Diese Operation ist ganz

[1]) Hofmann, Jahresb. über d. Fortschr. d. Ch. 1861. 506.
[2]) Wallach, Ann. 184. 33; 214. 268.

allgemein für die Herstellung der folgenden Amide zu empfehlen, um reine Verbindungen zu erhalten.

Das d-β-Benzylmalaminsäureamid ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, unlöslich in Äther. Der Schmelzpunkt beträgt 131°. Die Verbrennung ergab folgende Resultate.

I. 0.1580 gr der Substanz gaben 0.3466 gr CO_2 und 0.0912 gr H_2O.
II. 0.1500 gr Substanz gaben 0.3276 gr CO_2 und 0.0867 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3N_2$:	Gefunden: I	II
C 59.46 %	59.82 %	59.50 %
H 6.31 „	6.41 „	6.42 „

Das optische Drehungsvermögen ist in Methylalkohol für $c = 2.5$ und $l = 2$:

$\alpha_D = +2.120°$ (Mittel); $[\alpha]_D = +42.40°$;

für $c = 1.25$ und $l = 2$:

$\alpha_D = +1.062°$ (Mittel); $[\alpha]_D = +42.48°$.

l-α-Malaminsäurebenzylamid (l-β-Benzylmalaminsäureamid). Das optische Isomere des vorigen.

1 Molekel l-α-Malaminsäureester wird mit etwas mehr als 1 Molekel Benzylamin in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Die Reaktion geht bei ca. 30—40° ziemlich schnell von statten, langsamer bei gewöhnlicher Temperatur. Das resultierende Produkt wird, wie oben angegeben, umkrystallisiert und ist bis auf das Drehungsvermögen identisch mit dem vorigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 131—132°.

0.1590 gr Substanz gaben 0.3457 gr CO_2 und 0.0934 gr H_2O.

Die Verbrennung stimmt,

berechnet auf $C_{11}H_{14}O_3N_2$:	Gefunden:
C 59.46 %	59.30 %
H 6.31 „	6.52 „

Das optische Drehungsvermögen beträgt in absolutem Methylalkohol für

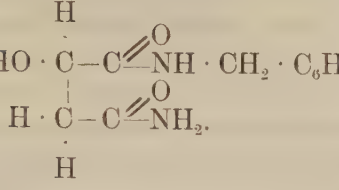
$c = 2.5$ und $l = 2$:

$\alpha_D = -2.131°$ (Mittel); $[\alpha]_D = -42.62°$;

für $c = 1.25$ und $l = 2$:

$\alpha_D = -1.06°$ (Mittel); $[\alpha]_D = -42.40°$.

d-β-Malaminsäurebenzylamid
aus d-β-Malaminsäuremethylester,



Sorgfältigst gereinigter d-β-Malaminsäuremethylester wird mit etwas mehr als einer Molekel Benzylamin versetzt in absolutem Methylalkohol als Lösungsmittel. Nach einigen Tagen konzentriert man die Flüssigkeit im Vakuumexsikkator und krystallisiert die ausfallenen Nädelchen unter Zusatz von einigen Tropfen Benzylamin aus Alkohol um. Man erhält derart filzartig zusammenhängende Kryställchen vom Schmelzpunkt 125—126°. Die Verbindung ist den obigen sehr ähnlich in ihrem Verhalten zu den gewöhnlichen Solventien. Eine Verbrennung über Kupferoxyd bestätigte die vorausgesagte Zusammensetzung

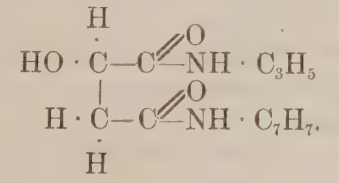
0.1456 gr Substanz gaben 0.3174 gr CO_2 und 0.0830 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3N_2$:	Gefunden:
C 59.46 %	59.45 %
H 6.31 „	6.33 „

Im Drehungsvermögen unterscheidet sich diese Verbindung ebenfalls von ihren Strukturisomeren, und zwar ist dasselbe bei gleicher Konzentration etwas höher. Für CH_3OH erhält man, wenn

$c = 2.5$ und $l = 2$ ist:
$\alpha_D = +2.228°$ (Mittel); $[\alpha]_D = +44.56°$
$c = 1.25$ und $l = 2$ ist:
$\alpha_D = +1.160°$; $[\alpha]_D = +46.40°$.

d-β-Benzylmalaminsäureallylamid.



Dieses gemischte Diamid wurde aus d-β-Benzylmalaminsäuremethylester und Allylamin hergestellt. Die Einwirkung wird am besten bei Zimmertemperatur vorgenommen. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schöne grosse Nadeln, die bei 107–108° schmelzen und sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol lösen. Eine Verbrennung bestätigte die oben gegebene Zusammensetzung.

0.1555 gr. Substanz gaben 0.3647 gr CO_2 und 0.1004 gr H_2O.

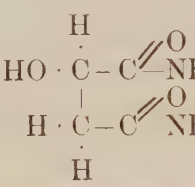
Berechnet für $C_{14}H_{18}O_3N_2$:	Gefunden:
C 64.12 %	63.96 %
H 6.87 „	7.17 „

Das optische Drehungsvermögen beträgt in Methylalkohol für

c 2.5 und l = 2:

$\alpha_D = +2.052°$ (Mittel); $[\alpha]_D = +41.04°$.

d-β-Malaminsäureallylamid,



Es wird aus d-β-Malaminsäuremethylester und Allylamin bei gewöhnlicher Temperatur erhalten und stellt eine sehr schwierig krystallisierende Verbindung vor. Zur Reindarstellung wird das Rohprodukt in Alkohol gelöst und hierauf Äther hinzugefügt.

Die sich ausscheidenden körnchenförmigen Krystalle schmelzen nach dem Trocknen bei 124—125°. Die Analyse ergab die nachstehenden Resultate.

0.1396 gr Substanz gaben 0.2493 gr CO_2 und 0.092 H_2O.

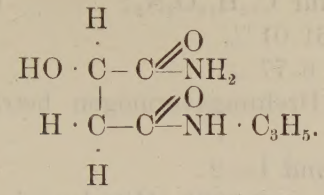
Berechnet für $C_7H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
C 48.84 %	48.70 %
H 6.98 „	7.32 „

Das Drehungsvermögen wurde in absolutem Methylalkohol bestimmt und betrug für

c = 2.5 und l = 2:

$\alpha_D = +2.484°$ (Mittel); $[\alpha]_D = +49.68°$.

l-α-Malaminsäureallylamid,



Es wird am bequemsten aus dem auf S. 57 beschriebenen l-α-Malaminsäuremethylester und Allylamin in alkoholischer Lösung dargestellt und wie die vorige Verbindung aus Alkohol und Äther umkrystallisiert. Die kleinen Kryställchen schmelzen bei 134—135°.

Die Verbrennung über Kupferoxyd ergab befriedigende Resultate.

0.1568 gr Substanz gaben 0.2824 gr CO_2 und 0.1024 gr H_2O.

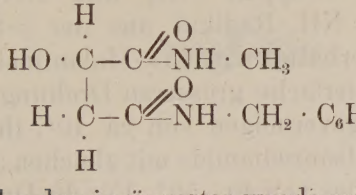
Berechnet für $C_7H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
C 48.84 %	49.22 %
H 6.98 „	7.25 „

Das optische Drehungsvermögen, in Methylalkohol bestimmt, ergab für

$c = 1.901$ und $l = 2$:

$\alpha_D = -1.986°$ (im Mittel); $[\alpha]_D = -52.25°$.

d-β-Benzylmalaminsäuremethylamid,



d-β-Benzylmalaminsäurester wurde mit ca. $1^1/_2$ Molekeln alkoholischen Methylamins versetzt und die Lösung 3 Wochen sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Hierauf wurde im Vakuumexsikkator allmählich eingedunstet und die erhaltenen Kryställchen aus wenig absolutem Alkohol, dem einige Tropfen Methylaminlösung zugesetzt wurde, umkrystallisiert. Die I. Fraktion schmilzt, mit etwas Alkohol und Äther gewaschen, nach sorgfältigem Trocknen bei 128°. Eine Verbrennung bestätigte die Zusammensetzung der Verbindung.

0.1458 gr Substanz gaben 0.3244 gr CO_2 und 0.092 gr H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_3N_2$:	Gefunden:
C 61.01 %	60.69 %
H 6.77 „	7.01 „

Das optische Drehungsvermögen beträgt in absolutem Methylalkohol für

$c = 2.5$ und $l = 2$:

$\alpha_D = +2.482^0$ (Mittel); $[\alpha]_D = +49.64^0$.

Aus diesem Abschnitt ergiebt sich Folgendes:

1. Die aus Äpfelsäureester und NH_3 darstellbaren Malaminsäuren sind mit denen aus Halogenbernsteinsäuren und NH_3 strukturisomer, und zwar sitzt das NH_2 → im ersten Fall an dem Karbonyl, welches dem asymmetrischen Kohlenstoffatom benachbart ist, im zweiten an dem entfernteren.

2. Man kann, ausgehend von den β-Malaminsäuren, β-Benzylmalaminsäuren, α-Malaminsäuren etc., leicht zu gemischten Äpfelsäurediamiden gelangen.

3. Das optische Drehungsvermögen hängt bei den beschriebenen Äpfelsäurederivaten weniger von der Grösse der eingeführten Gruppen als von deren Natur und Stellung im Molekül ab. So hat der β-Malaminsäuremethylester dasselbe Drehungsvermögen wie der β-Benzylmalaminsäureester, trotz des bedeutenden Unterschiedes im Gewicht der Gruppen NH_2 und NHC_7H_7. Führen wir hingegen das NH_2-Radikal aus der β-Stellung in die α-Stellung über, so erhalten wir den α-Malaminsäuremethylester mit einer um das vierfache grösseren Drehung. Die β-Säuren zeigen ein Drehungsvermögen von ca. 10^0, ihre Amide hingegen, also die Äpfelsäurediamide mit gleichen oder gemischten Radikalen, ein solches von $40-50^0$. Für die Drehungsgrösse in gegebenem Fall ist also ausschlaggebend, ob die Amid- oder substituierte Amidgruppe am α- oder β-Karbonyl sitzt; weniger wichtig ist deren Natur oder Grösse (cf. Walden, Zeitschrift für phys. Chem. 15. 638; 17, 245, 705; 20, 377, 569. — Dagegen Guye, Compt. rend. 110, 714; 111, 745; 114, 473; 116, 1379 und 1451).

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Staatsrat Prof. Dr. Paul Walden, unter dessen anregender Leitung vorliegende Arbeit im chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga ausgeführt wurde, bin ich für das mir stets bewiesene Wohlwollen und Entgegenkommen zu herzlichem Dank verpflichtet, ebenso auch Herrn Prof. Dr. Michaelis für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.